Journal für praktische Chemie

N. F. Band 154, Heft 6—10 15. Januar 1940

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Alkaloidartige Verbindungen aus Brasilin und Hämatoxylin

Von **P. Pfeiffer, J. Breitbach** und **W. Scholl**[1])

(Eingegangen am 6. Dezember 1939)

Wie im folgenden gezeigt wird, lassen sich die färbenden Prinzipien des Rotholzes und Blauholzes, Brasilin und Hämatoxylin, auf einem einfachen Wege, der allerdings recht eigenartig ist, in alkaloidartige Substanzen überführen, die der Papaverin- und Laudanosingruppe nahe stehen. Besonders eingehend haben wir die Verbindungen der Hämatoxylinreihe untersucht, über die daher zuerst berichtet sei.

a) Verbindungen der Hämatoxylinreihe

Hämatoxylin läßt sich durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali in guter Ausbeute in den Tetramethyläther $C_{20}H_{20}O_6$ der Formel I überführen, der durch Oxydation mit Chromsäure in Tetramethyl-hämatoxylon $C_{20}H_{18}O_7$ (II) übergeht. Dieses Diketon ist der Synthese zugänglich [P. Pfeiffer[2])]. Es wird durch Magnesium und Eisessig zum Tetramethylhämatoxylonol $C_{20}H_{20}O_7$ (III) reduziert[3]), dessen Konstitution durch den oxydativen Abbau zum Dihydro-hämatoxylinsäurelacton (IV) sichergestellt ist, dessen Synthese wir Perkin und Robinson[4]) verdanken.

---

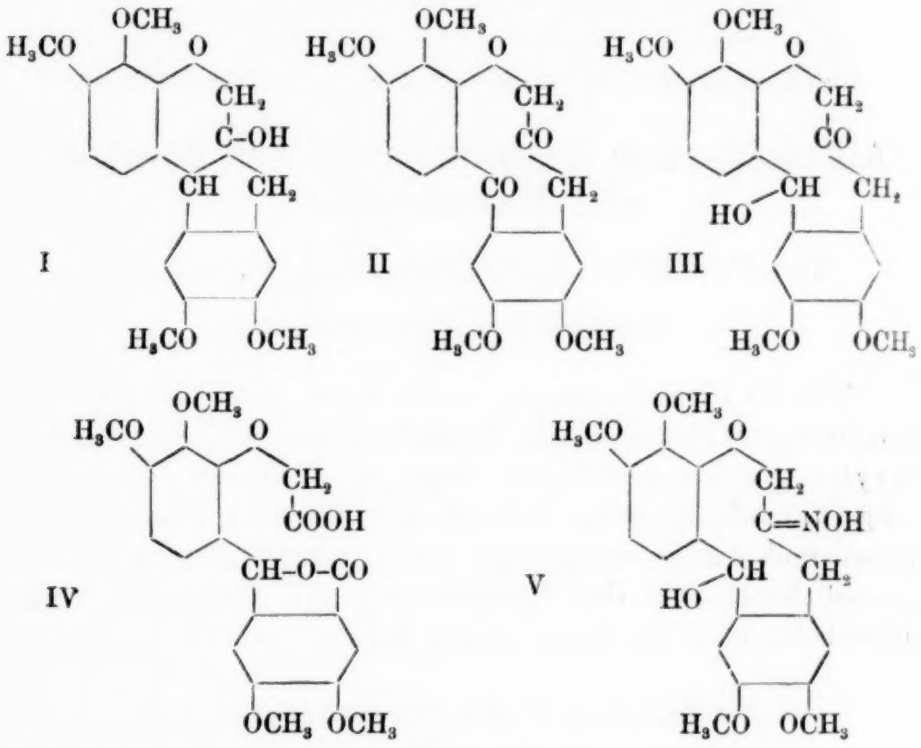
[1]) Vorversuche von R. Hilpert u. H. Kobs.

[2]) P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 839 (1928).

[3]) P. Pfeiffer, E. Döring, H. Kobs u. A. Werner, J. prakt. Chem. [2] **150**, 202 (1938).

[4]) Perkin u. Robinson, J. chem. Soc. London **93**, 496 (1908).

Mit konz. Schwefelsäure gibt der Onolkörper, entsprechend seiner Konstitution, eine rotviolette Halochromie mit blauem Ablauf; auch geht er leicht in ein Oxim $C_{20}H_{23}O_7N$ vom Schmp. 223° über, dem nur die Formel V zukommen kann,



da es fast die gleiche, starke Halochromie wie der Onolkörper zeigt und durch verd. Säuren glatt zu diesem hydrolysiert wird.

Erwärmt man nun das Onoloxim mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad, so wird ein Molekül Wasser abgespalten, und es entsteht in guter Ausbeute der „Anhydrokörper“ $C_{20}H_{21}O_6N$. Die gleiche Verbindung wird direkt aus dem Onol $C_{20}H_{20}O_7$ erhalten, wenn man die Oximierung mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Lauge vornimmt. Der Anhydrokörper krystallisiert in derben Blättchen vom Schmelzpunkt 220°. Er ist in seinen Eigenschaften grundverschieden von dem Oxim. So zeigt er keine Halochromie mit konz. Schwefelsäure, auch läßt er sich weder mit Säuren noch mit Basen zu einer stickstofffreien Substanz abbauen, so daß der Stickstoff recht fest gebunden ist.

Von den 6 Sauerstoffatomen des Anhydrokörpers liegen 4 unverändert als Methoxyle vor; ein 5. Sauerstoffatom gehört einer phenolischen Hydroxylgruppe an, da sich die Substanz in wäßrigen Alkalien löst und mit Kohlendioxyd aus der Lösung wieder unverändert ausgefällt werden kann. Wir kommen so zu der folgenden Formel für den Anhydrokörper:

$$C_{16}H_8ON\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)\end{cases}$$

Das sechste Sauerstoffatom hängt funktionell eng mit dem Stickstoffatom des Moleküls zusammen. Es läßt sich schon mit Schwefeldioxyd in Eisessiglösung aus dem Molekül entfernen, wobei der „Desoxo-anhydrokörper"

$$C_{20}H_{21}O_5N = C_{16}H_8N\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)\end{cases}$$

entsteht, der in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 174° krystallisiert.

Diese leichte Entfernung des sechsten Sauerstoffatoms aus dem Anhydrokörper beweist, daß er nicht einem phenolischen oder alkoholischen Hydroxyl oder etwa einem Carbonyl angehören kann; er muß aminoxydartig an Stickstoff gebunden sein, gemäß der weiter aufgelösten Formel[1]):

$$C_{16}H_8\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)\\\geqslant N{=}O\end{cases}$$

Der Anhydrokörper bildet, wie zu erwarten war, ein Hydrochlorid und ein Pikrat; auch läßt es sich über eine Dimethylsulfatverbindung mit Jodkalium in ein lichtempfindliches Jodmethylat der Formel:

$$C_{16}H_8\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)\\\geqslant N{-}OCH_3)J\end{cases}$$

überführen. Erhitzt man ihn mit Jodmethyl und Alkali, so wird der Aminoxyd-Sauerstoff entfernt, und es entsteht in fast quantitativer Ausbeute das Jodmethylat des Methyläthers des Desoxo-anhydrokörpers, das auch direkt aus letzterem zugänglich ist:

[1]) Daß der Stickstoff tertiär gebunden ist, wird weiter unten gezeigt.

$$C_{16}H_8\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)\\\geqslant N{=}O\end{cases} \xrightarrow[NaOH]{CH_3J} C_{16}H_8\begin{cases}(OCH_3)_5\\\geqslant NCH_3)J\end{cases}$$

Diese Reaktion entspricht weitgehend der Überführung des recht instabilen Jodmethylats des Chinolin-N-oxyds mit Alkali in Chinolin:

$$C_9H_7N{=}O \longrightarrow C_9H_7N.OCH_3)J \xrightarrow{NaOH} C_9H_7N$$

Über die Eigenschaften des Reduktionsproduktes des Anhydrokörpers, des Desoxo-anhydrokörpers

$$C_{20}H_{21}O_5N = C_{16}H_8\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)\\\geqslant N\end{cases}$$

sei folgendes berichtet. Er besitzt, wie der Anhydrokörper, ein phenolisches Hydroxyl, löst sich daher in wäßrigem Alkali und wird aus der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Beim Acetylieren geht er in das Acetylderivat:

$$C_{16}H_8\begin{cases}(OCH_3)_4\\(O.CO.CH_3)\\\geqslant N\end{cases}$$

über, das als Hydrat bei 86—88° schmilzt; es wurde durch Darstellung eines Pikrats und eines Jodmethylats näher charakterisiert.

Durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali auf den Desoxo-anhydrokörper wird die phenolische Hydroxylgruppe methyliert, so daß sich der Pentamethoxykörper:

$$C_{21}H_{23}O_5N = C_{16}H_8\begin{cases}(OCH_3)_5\\\geqslant N\end{cases}$$

bildet, der in farblosen Nädelchen vom Schmp. 129—130° krystallisiert und nach einer Zeiselbestimmung, entsprechend der angegebenen Formel, 5 Methoxyle enthält. Da ihm ein freies phenolisches Hydroxyl fehlt, ist er in wäßrigem Alkali, auch in der Wärme, unlöslich.

Bei der Methylierung des Desoxo-anhydrokörpers entsteht außer dem Methyläther noch ein quaternäres Ammoniumsalz, das beim Umsatz mit Jodkalium in das Jodmethylat der Formel

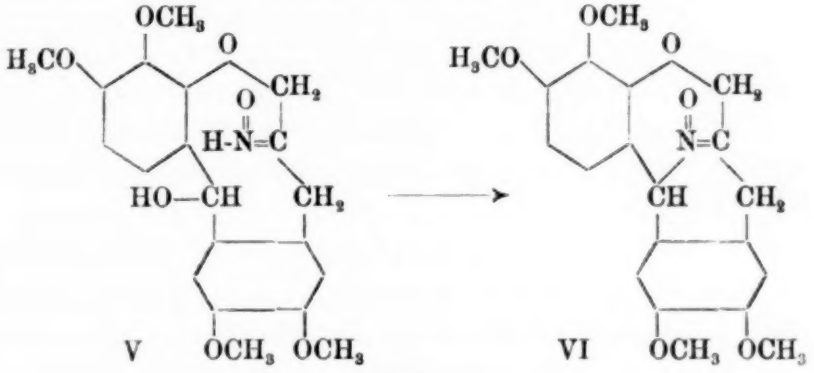
$$C_{16}H_8\begin{cases}(OCH_3)_5\\\geqslant NCH_3)J\end{cases}$$

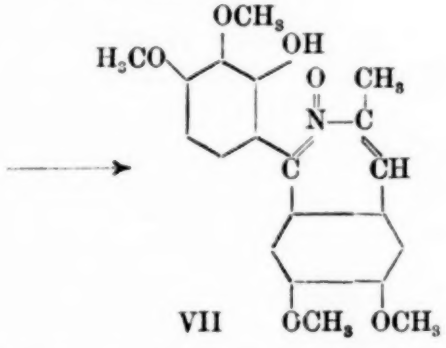
übergeht. Es schmilzt bei 227—228° und ist identisch mit dem weiter oben erwähnten Jodmethylat, das aus dem aminoxydartigen Anhydrokörper mit Jodmethyl und Alkali erhalten wird.

Die Bildung dieses quaternären Ammoniumsalzes ist ein Beweis dafür, daß der Stickstoff im Desoxo-anhydrokörper, also auch im Anhydrokörper selbst, tertiär gebunden ist, sonst hätte ja bei der Methylierung eine methylreichere Verbindung entstehen müssen.

Die hier mitgeteilten Eigenschaften des Anhydro- und Desoxo-anhydrokörpers genügen, um ein eindeutiges Bild über die Entstehung und Konstitution beider Verbindungen zu entwerfen.

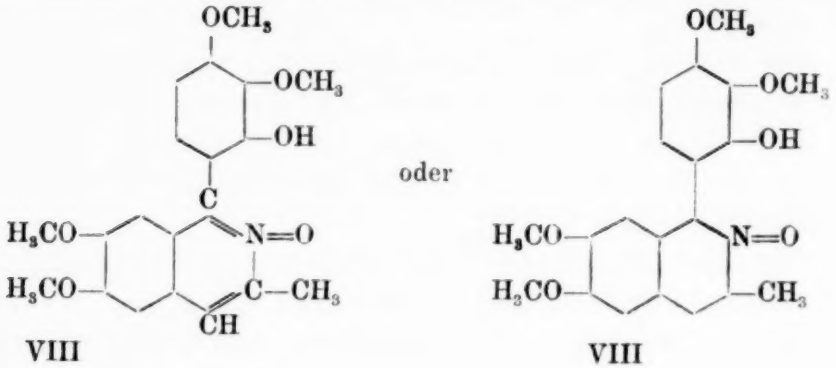
Die erste Phase der Einwirkung von Alkali auf das Oxim besteht darin, daß das carbinolische Hydroxyl mit dem Wasserstoffatom des Oximrestes als Wasser austritt. Dabei bildet sich entsprechend der folgenden Gleichung (das Oxim ist hier in der tautomeren Form geschrieben):





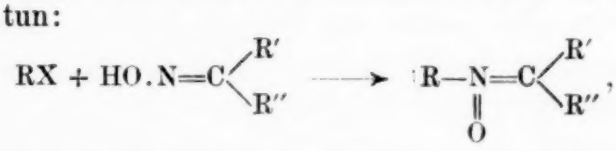
das Aminoxyd VI, das sich dann unter Wanderung zweier Wasserstoffatome und hydrierender Sprengung der Sauerstoff-

brücke zu dem weiter oben beschriebenen Anhydrokörper VII isomerisiert. Dieser Anhydrokörper ist demnach ein Isochinolinoxyd, das man zweckmäßig folgendermaßen schreibt (Formel VIII):



VIII VIII

Wir haben es also in erster Phase mit der Alkylierung eines Oxims am Sauerstoff, d. h. mit der Bildung eines N-Oximäthers zu tun:



die bekanntlich neben der O-Alkylierung stets dann erfolgt, wenn man Alkylhalogenide und Oxime in alkalischer Lösung aufeinander einwirken läßt. Das leicht bewegliche carbinolische Hydroxyl übernimmt hier die Rolle des Halogenatoms bei den üblichen Alkylierungen.

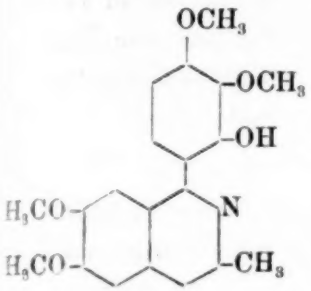
Die zweite Phase der Reaktion ist die reduktive Spaltung eines Phenoläthers, die im allgemeinen recht schwer erfolgt[1]). Sie wird in unserem Falle dadurch erleichtert, daß sie mit der Aromatisierung eines hydrierten Pyridinrings verbunden ist, der die notwendigen Wasserstoffatome liefert; hinzu kommt noch, daß in dem Ringgebilde der Formel VI große Spannungen herrschen.

Der „Anhydrokörper" ist als Derivat eines Isochinolinoxyds rationell folgendermaßen zu bezeichnen:

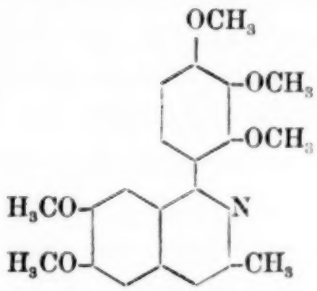
1-(2'-Oxy-3',4'-dimethoxyphenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd.

[1]) Anisol wird durch Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck bei Gegenwart von Nickel erst bei 350—380° zu Phenol hydriert; Mailhe und Murat, Bull. Soc. chim. France [IV] 11, 123 (1912).

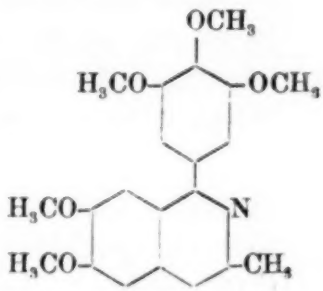
Die Konstitution des Desoxo-anhydrokörpers ist nun ohne weiteres gegeben. Es kommt ihm die Konstitutionsformel IX, seinem Methyläther die Formel X zu. Dieser ist



IX



X



XI

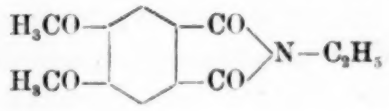
isomer mit einer von Bruckner und v. Fodor dargestellten, spasmolytisch wirksamen Verbindung, der die Autoren die Formel XI geben[1]).

Wie man aus den Formeln des Hämatoxylin-methyläthers $C_{20}H_{22}O_6$ und des Desoxo-anhydrokörpers $C_{20}H_{21}O_5N$ ersieht, stehen sich die beiden Verbindungen in der empirischen Zusammensetzung recht nahe. In ihrer Konstitution sind sie aber so grundverschieden voneinander, daß man sie ohne die Kenntnis unserer Versuche kaum theoretisch aufeinander beziehen würde. Ist doch Tetramethyl-hämotoxylin ein Chroman- und Indanderivat, der Desoxo-anhydrokörper hingegen ein Phenyl-isochinolinderivat, das in seiner Konstitution den Alkaloiden der Papaveringruppe nahesteht.

Die Formel IX für den Desoxo-anhydrokörper macht es ohne weiteres verständlich, daß er keine Halochromieerscheinungen zeigt, daß er phenolischen Charakter und ein tertiäres, festgebundenes Stickstoffatom besitzt. Durch Oxydations- und Reduktionsversuche konnten wir die Formel weiter stützen.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde der hydroxylhaltige Benzolring und der Pyridinring völlig zerstört, und es entstand die Metahemipinsäure XII, die als Äthylimid XIII vom Schmp. 228° identifiziert wurde. Die Bildung

XII

XIII 

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 541 (1938).

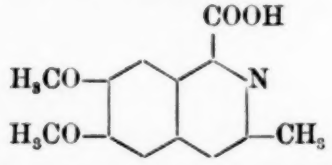
dieser Säure ist nach der Isochinolinformel IX des Desoxo-anhydrokörpers zu erwarten; eine Chinolinformel kann der Verbindung nicht zukommen.

Die Oxydation mit Salpetersäure führte zu einem Gemisch von Säuren, aus welchem ein reines Pikrat vom Zersetzungspunkt 240° isoliert werden konnte; es krystallisiert in feinen, gelben Nädelchen und besitzt die Formel:

$$C_{13}H_{14}O_4N, C_6H_3(NO_2)_3OH.$$

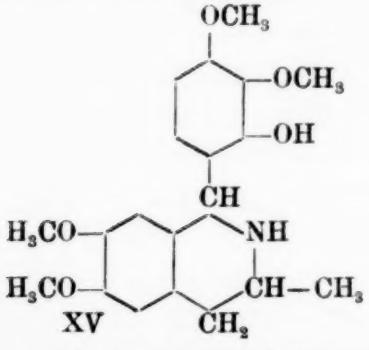
Es ließen sich in dem Pikrat 2 Methoxyle und eine veresterbare Carboxylgruppe nachweisen, so daß wir der Komponente $C_{13}H_{14}O_4N$ die Konstitutionsformel XIV zuerteilen müssen. Bei der Bildung dieser Abbausäure ist also nur der hydroxylhaltige Benzolkern zerstört worden.

XIV

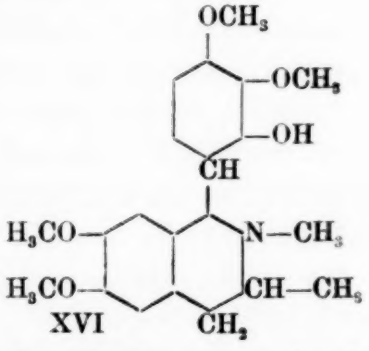


Als Isochinolinderivat sollte sich der Desoxo-anhydrokörper zu einem Tetrahydrid reduzieren lassen. Diese Reduktion gelingt leicht mit Natrium in abs. alkoholischer Lösung. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 181—184°, denen die Formel XV zukommt. Entsprechend dieser Formel

XV



XVI



lassen sich in dem Reduktionsprodukt 4 Methoxyle nachweisen. Daß ein phenolisches Hydroxyl vorhanden ist, folgt aus der Löslichkeit der Verbindung in wäßrigem Alkali und der Wiedergewinnung aus der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd. Das Pikrat des Tetrahydrids tritt in 2 Modifikationen auf, einer gelben und einer roten, die beide für sich allein und im

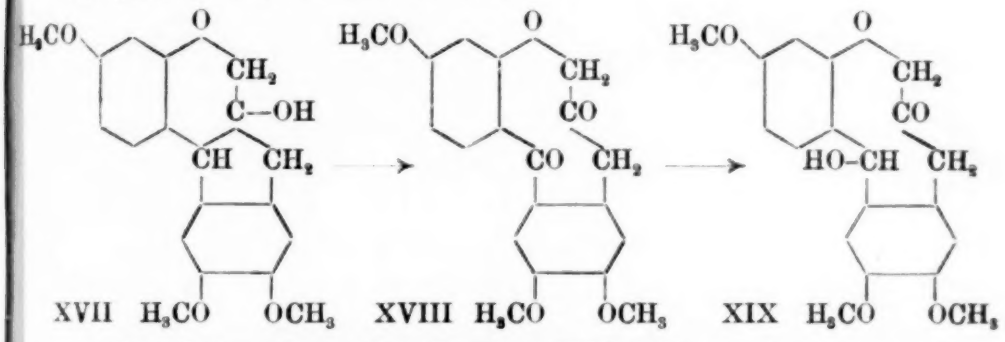
Gemisch bei 175—178° schmelzen; im Licht geht die gelbe Form in die rote über.

Reduziert man das Chlormethylat des Desoxo-anhydrokörpers mit Zinn und Salzsäure, so erhält man ein Hydrid, dessen Pikrat bei 199° schmilzt und sich im Sonnenlicht braun-orange färbt. Nach der Analyse liegt das Pikrat der Verbindung XVI vor, die nahe konstitutionelle Beziehungen zu den Alkaloiden der Laudanosingruppe aufweist.

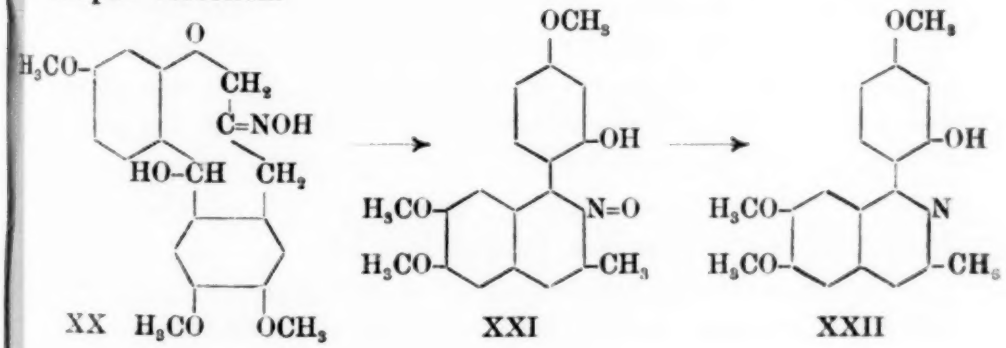
b) Verbindungen der Brasilinreihe

Die Überführung des Brasilins in alkaloidartige Verbindungen entspricht so weitgehend den beim Hämatoxylin beschriebenen Reaktionen, daß wir uns hier kurz fassen können.

Bei der Oxydation des Trimethyl-brasilins $C_{19}H_{20}O_5$ (XVII) mit Chromsäure entsteht das Trimethyl-brasilon $C_{19}H_{18}O_6$ (XVIII), das sich leicht zum Trimethyl-brasilonol $C_{19}H_{20}O_6$ (XIX) reduzieren läßt.

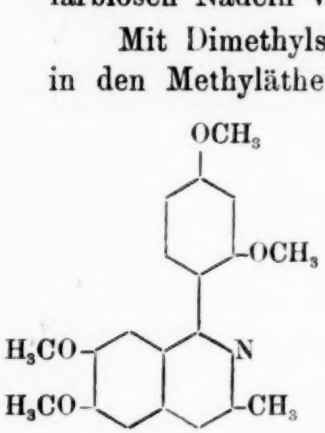


Das Oxim dieses Onolkörpers (XX) tritt in einer syn- und einer anti-Form auf; die Schmelzpunkte der Isomeren liegen bei 114° und 167°. Die beiden Oxime zeigen die gleiche rosarote Halochromie; auch lassen sich beide glatt zum Onolkörper verseifen.

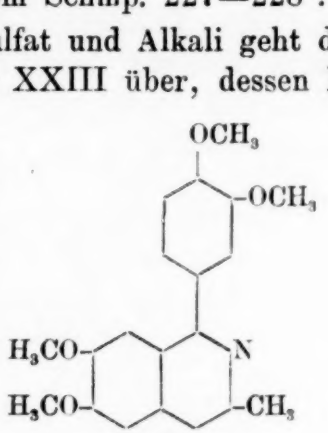


Erwärmt man die Oxime mit alkoholischem Kali, so wird 1 Mol Wasser abgespalten. Es bildet sich ein Anhydrokörper $C_{19}H_{19}O_5N$, dessen Konstitution durch die Isochinolinoxyd-Formel XXI wiedergegeben wird. Er krystallisiert in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 243°, zeigt keine Halochromie mit konz. Schwefelsäure und löst sich als Phenol glatt in kalten wäßrigen Laugen. Durch Schwefeldioxyd oder auch durch Zinkstaub in Eisessig wird er zum Isochinolinkörper XXII reduziert, der farblose lange Nadeln vom Schmelzpunkt 224—225° bildet und in Laugen wie in Mineralsäuren löslich ist. Sein Pikrat krystallisiert in feinen, orangegelben Nadeln vom Schmp. 224—225°, sein Jodmethylat in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 227—228°.

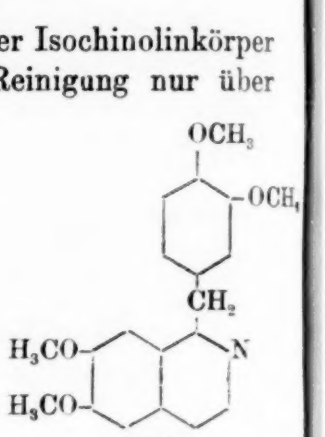
Mit Dimethylsulfat und Alkali geht der Isochinolinkörper in den Methyläther XXIII über, dessen Reinigung nur über



XXIII



XXIV



XXV

das Pikrat möglich war. Der Methyläther, dessen rationelle Bezeichnung 1-(2′,4′-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin ist, schmilzt bei 110° und ist entsprechend seiner Konstitution unlöslich in Laugen. Er gibt ein in kleinen, verfilzten Nädelchen krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 212—215° und ein Jodmethylat, das bei 160° schmilzt. Er ist isomer mit dem „Isopapaverin" von Bruckner und v. Fodor vom Schmp. 143° (XXIV), vor allem aber mit dem Papaverin selbst (Schmp. 147°), einem der vielen Alkaloide des Opiums, (XXV), von dem er sich im wesentlichen dadurch unterscheidet, daß er kein Benzyl- sondern ein Phenylmethylderivat des Isochinolins ist.

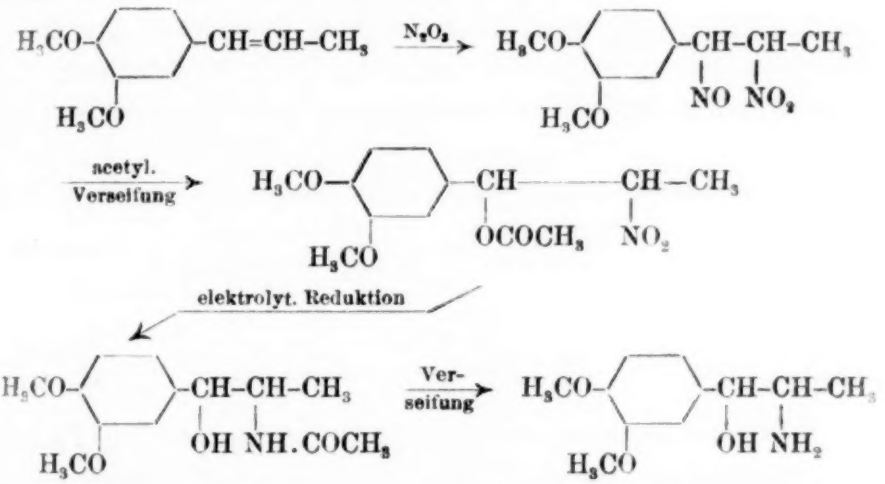
Phenylisochinolinderivate sind m. E. noch nicht in der Natur aufgefunden worden. Es ist aber bemerkenswert, mit

welcher Leichtigkeit sie aus den Naturstoffen Brasilin und Hämatoxylin durch ganz einfache Reaktionen entstehen, so daß ihr Vorkommen in den Pflanzen durchaus möglich erscheint.

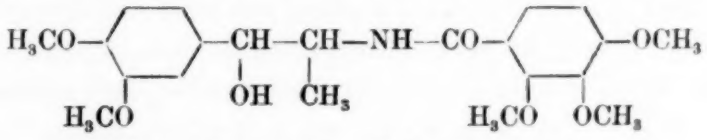
c) Synthetische Versuche

Bei unseren Versuchen, die alkaloidartigen Verbindungen aus Brasilin und Hämatoxylin auf möglichst einfachem Wege[1]) zu synthetisieren, haben wir einen Weg eingeschlagen, der durch die Arbeiten von Bruckner und v. Fodor[2]) vorgezeichnet war.

Wir gingen zur Synthese der Verbindung X aus Hämatoxylin vom Methyl-isoeugenol aus und führten dieses über die folgenden Zwischenstufen in α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-aminopropanol über, das in farblosen, glänzenden Nädelchen vom Schmp. 128—129° krystallisiert:



Dann kondensierten wir das Amin mit 2,3,4-Trimethoxybenzoylchlorid zum Säureamid $C_{21}H_{27}O_7N$ (XXVI):



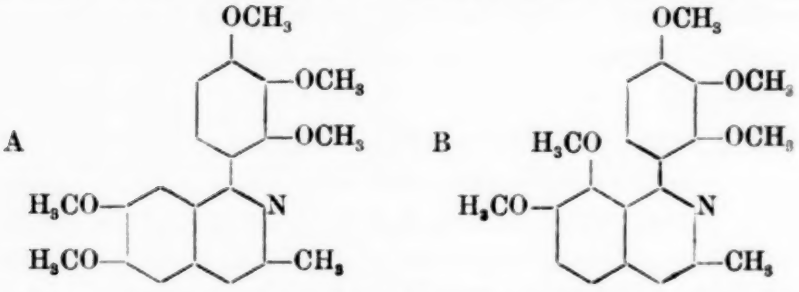
Farblose Krystalle, Schmelzp. 127—128°

[1]) Da Trimethylbrasilon und Tetramethyl-hämatoxylon synthetisch zugängig sind, so sind die oben geschilderten Darstellungsweisen unserer alkaloidartigen Substanzen bereits als Vollsynthesen anzusehen.

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 541 (1938).

das beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid unter Abspaltung von 2 Molen Wasser in eine Isochinolinbase $C_{21}H_{23}O_5N$ vom Schmp. 110—112° überging.

Je nachdem, ob diese Kondensation in m- und p- oder aber in m- und o-Stellung zu den beiden benachbarten Methoxylen erfolgt, kommt der Isochinolinbase die Formel A oder B zu. Nach der Formel A müßte die Verbindung identisch



mit der aus Tetramethyl-hämatoxylin erhaltenen Isochinolinbase X sein. Daß von einer solchen Identität aber keine Rede sein kann, zeigt die folgende Gegenüberstellung der Schmelzpunkte beider Isochinolinbasen und ihrer Derivate.

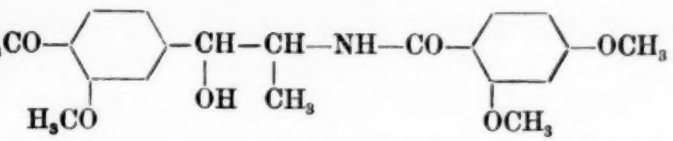
Schmelzpunkte

	Synthetische Produkte	Verbindungen aus Hämatoxylin	Gemische
Freie Basen . .	110—112°	129—130°	—
Pikrate	183—184°	185—186°	162—165°
Jodmethylate.	226—227°	227—228°	212—215°

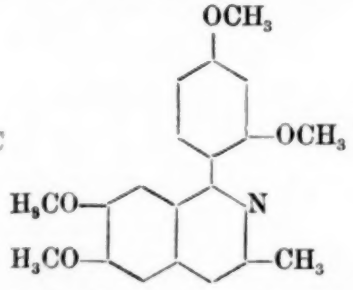
Merkwürdigerweise stimmen die Schmelzpunkte der Pikrate und Jodmethylate beider Basen fast vollständig überein; doch zeigen die Mischschmelzpunkte starke Depressionen.

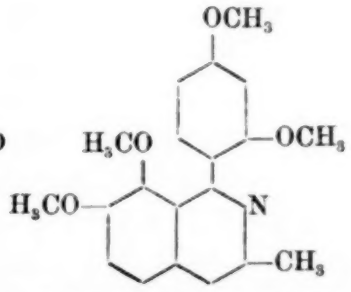
Wir müssen also wider Erwarten der synthetischen Isochinolinbase die Formel B zuerteilen, die aber durch oxydativen Abbau der Base auf ihre Stichhaltigkeit hin geprüft werden muß. In den Formeln der weiter oben erwähnten Verbindungen XI und XXIV von Bruckner und v. Fodor, deren Synthese die unsrige nachgebildet ist, ist die Stellung der beiden benachbarten Methoxyle jetzt unsicher geworden; auch diese Formeln bedürfen der Nachprüfung.

Zur eventuellen Synthese der Isochinolinbase XXIII (erhalten aus Brasilin) haben wir zunächst das Säureamid XXVII

XXVII 

dargestellt und dieses dann mit Phosphoroxychlorid in siedendem Toluol behandelt[1]). Es entstand eine Isochinolinbase $C_{20}H_{21}O_4N$ vom Schmp. 144—145°, für die die beiden Formeln C und D in Betracht kommen.

C 

D 

Daß die Formel C, die ja der Isochinolinbase XXIII aus Brasilin zukommt, für unser synthetisches Produkt nicht zutrifft, ersieht man aus der folgenden Schmelzpunktstabelle, nach der ganz erhebliche Schmelzpunktsdifferenzen zwischen den beiden Basen und ihren Derivaten vorhanden sind:

Schmelzpunkte

	Synthetische Produkte	Verbindungen aus Brasilin
Freie Basen . .	144—145°	110°
Pikrate	233—235°	212—215°
Jodmethylate .	217—219°	160°

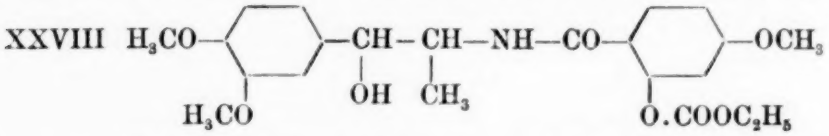
Die Synthese ist also nicht im gewünschten Sinne verlaufen; es ist die zur Isochinolinbase aus Brasilin isomere Verbindung D entstanden. Die erwartete Isochinolinbase C hat sich auch nicht in Spuren gebildet, wie die chromatographische Analyse des rohen synthetischen Produktes eindeutig gezeigt hat.

Von dem Gedanken ausgehend, daß die Methylierung der Isochinolinbase XXII vielleicht einen anomalen Verlauf nimmt — Methylierung am Stickstoff unter Herausbildung einer Keto-

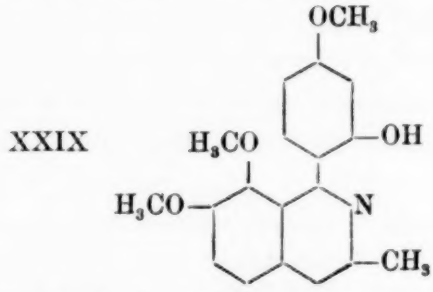
[1]) Bei der Synthese dieser Verbindung wurde das Dimethylresorcylsäurechlorid zum erstenmal rein erhalten.

gruppe —, dem Methylierungsprodukt also gar nicht die Formel XXIII = C zukommt, haben wir noch die Synthese der ihrer Konstitution nach eindeutigen phenolischen Base XXII versucht, aber wiederum ohne Erfolg.

Wir erhielten aus dem Säureamid XXVIII mit Phosphoroxychlorid eine phenolische Isochinolinbase, die als Pikrat rein isoliert werden konnte. Dieses Pikrat bildete gelbe Kryställ-

XXVIII 

chen vom Schmp. 272—275°, während das Pikrat der phenolischen Isochinolinbase aus Brasilin in gelb-orangen Nädelchen vom Schm. 224—225° krystallisiert. Die beiden Pikrate sind also sicher verschieden voneinander, so daß der synthetischen Base wohl die Formel XXIX zukommt.

XXIX 

Unsere synthetischen Versuche haben also wider Erwarten stets zu Produkten geführt, die mit den Isochinolinbasen aus Brasilin und Hämatoxylin isomer sind.

Versuche

A. Alkaloidartige Substanzen aus Brasilin

1. Trimethyl-brasilonol-oxim

Man geht zur Darstellung dieser Verbindung von Brasilin aus, methyliert zum Trimethyl-brasilin (farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 138—139°), oxydiert das Trimethylbrasilin mit Chromsäure zum Trimethyl-brasilon (farblose Prismen, die unter Gasentwicklung bei 165—167° schmelzen) und reduziert das Keton mit Magnesium und Eisessig zum Trimethyl-brasilonol [farblose, prismatische Krystalle, die bei 153,5°

schmelzen; Halochromie bläulichrot mit rein blauem Ablauf[1])]. Behandelt man nun das Onol mit salzsaurem Hydroxylamin + Natriumacetat, so geht es in zwei stereoisomere Oxime über, von denen die α-Form bei 167°, die β-Form bei 114° schmilzt[2]). Beide Oxime zeigen starke Halochromie, vergleichbar der des Onols, und lassen sich in alkoholischer Lösung mit verd. Salzsäure glatt zum Onol vom Schmp. 153° verseifen.

2. Anhydro-trimethyl-brasilonol-oxim

1-(2'-Oxy-4'-methoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd

Darstellung a. Eine Lösung des Onol-oxims in Pyridin oder Alkohol wird auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde lang mit etwas Ätzkali erwärmt, dann wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Es fällt so das Anhydro-onol-oxim als farbloses Pulver aus, das aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert wird. Schmp. 243°; mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie.

Darstellung b (beste Methode). Man vermischt 15 g Onol, 5 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 7 g Ätzkali und 60 ccm Alkohol miteinander und kocht 4 Stunden am Rückflußkühler. Beim Erwärmen erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei, der sich auf Zusatz von 200 ccm Wasser ohne Rückstand auflöst. Man säuert mit Essigsäure an, saugt den zunächst öligen, dann festen Niederschlag ab, trocknet ihn auf Ton bei 100° (Ausbeute 14 g) und krystallisiert ihn aus Eisessig oder abs. Alkohol um.

Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 243°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und siedendem Eisessig. Mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie. Kalte verd. Natronlauge löst den Anhydrokörper leicht auf; aus der alkalischen Lösung kann er mit Chloroform wieder ausgezogen werden. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Essigsäure wird der Anhydrokörper ebenfalls zurückerhalten, auch kann er aus der alkalischen Lösung mit Bicarbonat unverändert ausgefällt werden. Es gelingt nicht, den Anhydrokörper mit kochender, verd. Schwefelsäure zu verseifen; auch läßt er sich nicht in ein Oxim überführen.

[1]) P. Pfeiffer u. R. Hilpert, J. prakt. Chem. [2] 137, 241 (1933).
[2]) A. a. O., S. 242.

4,392, 4,064 mg Subst.: 10,69, 9,96 mg CO_2, 2,08, 2,00 mg H_2O. — 6,713 mg Subst.: 0,245 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{19}H_{19}O_5N$	Ber. C 66,86	H 5,57	N 4,10
	Gef. „ 66,69, 66,86	„ 5,32, 5,51	„ 4,20

Hydrochlorid. Erwärmt man den Anhydrokörper mit 20%-iger Salzsäure, so entsteht ein hellgelb gefärbtes Öl, das bald krystallinisch erstarrt und sich aus Eisessig umkrystallisieren läßt. Das Hydrochlorid bildet lange, farblose Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 131° schmelzen. Beim Schütteln mit Wasser erfolgt Hydrolyse.

0,2206 g Subst. enthalten (Titration mit NaOH) 21,4 mg HCl.

Ber. HCl 9,67 Gef. HCl 9,70

Benzoylderivat. Man erwärmt eine Lösung des Anhydrokörpers in wenig Pyridin mit der doppelten Menge Benzoylchlorid einige Stunden auf 70°, verdünnt mit Wasser, setzt wäßriges Ammoniak hinzu, schüttelt gut durch, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit wäßrigem Ammoniak, dann mit Wasser aus. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert: Mikrokrystallines, farbloses Pulver vom Schmp. 176°, das keine Halochromie zeigt. Ausbeute etwa 0,1 g aus 0,3 g Anhydrokörper. Zur Analyse trocknen bei 80°.

4,502 mg Subst.: 11,525 mg CO_2, 2,14 mg H_2O.

$C_{26}H_{23}O_6N$ Ber. C 70,11 H 5,16 Gef. C 69,85 H 5,32

3. Methyläther des Anhydro-trimethyl-brasilonol-oxims

1-(2',4'-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Anhydrokörper in 50 ccm 5%-iger Natronlauge unter lebhaftem Rühren auf dem Wasserbad tropfenweise im Verlauf einer Stunde 2 g Dimethylsulfat. Bei Zugabe eines jeden Tropfens Dimethylsulfat bildet sich eine milchige Trübung, die sich beim Zusammenballen der Öltröpfchen allmählich aufhellt. Nachdem die Öltröpfchen zu einem zähen, halbfesten Klumpen zusammengeballt sind, wird der Methyläther aus der Reaktionsflüssigkeit herausgenommen und in Alkohol gelöst; die alkoholische Lösung wird mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingedampft. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das allmählich glasig und pulverisierbar wird. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Benzol gelöst;

die Lösung wird dreimal mit verd. Natronlauge, dann dreimal mit dest. Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Methyläther hinterbleibt so als ein braungefärbtes Öl, das bei 100° getrocknet wird. Es geht allmählich in ein sprödes, glasiges, pulverisierbares Produkt über, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Die Analyse stimmt nur annähernd auf die Formel des gesuchten Methyläthers.

4,856 mg Subst.: 11,795 mg CO_2, 2,760 mg H_2O.

$C_{20}H_{21}O_5N$ Ber. C 67,58 H 5,96 Gef. C 66,24 H 6,36

Das Pikrat des Methyläthers bildet nach dem Umkrystallisieren aus abs. Äthylalkohol ein mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 180—185°. Das salzsaure Salz scheidet sich aus der Lösung des Methyläthers in verd. Salzsäure auf Zusatz von rauchender Salzsäure in Krystalldrusen aus, die bei etwa 110° zu schmelzen beginnen und bei 115° aufbrausen.

6,031 mg Subst. verbrauchten bei der Titration (Indicator Thymolphthalein) 1,435 ccm $^1/_{100}$ n-NaOH.

$C_{20}H_{21}O_5N$, HCl Ber. HCl 9,31 Gef. HCl 8,67

4. Desoxo-anhydro-trimethyl-brasilonol-oxim

1-(2'-Oxy-4'-methoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin

Darstellung a. Man versetzt eine Lösung von 7 g Anhydrokörper in 70 ccm heißem Eisessig mit 3 g Zinkstaub und erhitzt das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang auf siedendem Wasserbad. Beim Stehen über Nacht krystallisiert ein Teil des Reaktionsproduktes bereits aus. Man bringt es durch Aufkochen wieder in Lösung, filtriert von unverbrauchtem Zinkstaub ab und verdünnt nach dem Abkühlen mit Eiswasser. Der größte Teil des Reduktionsproduktes (5,5 g) krystallisiert dann aus; das Filtrat gibt nach dem Neutralisieren mit wäßrigem Ammoniak eine weitere Ausbeute von 0,6 g.

Darstellung b. Man leitet in die Lösung von 0,5 g Anhydrokörper in 25 ccm heißem Eisessig auf lebhaft siedendem Wasserbad 2 Stunden lang Schwefeldioxyd ein und verdünnt die Lösung nach dem Erkalten mit Eiswasser auf 150 ccm. Dann neutralisiert man mit wäßrigem Ammoniak. Der Niederschlag wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 188—189°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol

mittellöslich in Dioxan und Aceton, leicht löslich in Chloroform. Verdünnte Natronlauge löst in der Wärme leicht auf; beim Abkühlen krystallisiert das Natriumsalz in farblosen Blättchen aus. Auch in verd. heißer Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich; beim Erkalten Ausscheidung des Hydrochlorids in kleinen, verfilzten Nädelchen. Die wäßrige Aufschlämmung des Desoxoanhydrokörpers entfärbt Kaliumpermanganatlösung unter Abscheidung von Braunstein.

Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

5,359, 5,053 mg Subst.: 13,790, 12,975 mg CO_2, 2,84, 2,71 mg H_2O.

$C_{19}H_{19}O_4N$	Ber. C 70,12	H 5,89	
	Gef. „ 70,18, 70,03	„ 5,93. 6,00	

Das Pikrat des Desoxo-anhydrokörpers bildet nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol orangegelbe, feine Nadeln vom Zersp. 224—225°.

Das Jodmethylat entsteht bei mehrstündigem Kochen von 0,4 g Desoxokörper in 3 ccm Chloroform mit 2 g Methyljodid. Es krystallisiert aus Wasser in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die wasserhaltig sind. Von 130° an beginnt das Wasser zu entweichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 207—228°. Leicht löslich in kalter, verd. Natronlauge, in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

5,212 mg Subst.: 9,350 mg CO_2, 2,360 mg H_2O. — 10,767 mg Subst.: 5,160 mg AgJ.

$C_{20}H_{22}O_4NJ$, $1^1/_3$ H_2O	Ber. C 48,87	H 5,06	J 25,84
	Gef. „ 48,93	„ 5,07	„ 25,91

Eine genaue Wasserbestimmung ließ sich nicht durchführen, da die Substanz beim Erhitzen neben Wasser auch etwas Methyljodid verliert.

5. Methyläther des Desoxo-anhydro-trimethyl-brasilonoloxims

1-(2',4'-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxyisochinolin

Man löst 1 g Desoxo-anhydrokörper unter Erwärmen in 100 ccm 5%-iger Natronlauge, kühlt die leicht gelb-braune Lösung auf 50° ab und versetzt sie unter lebhaftem Rühren in einem Guß mit 1 g Dimethylsulfat. Dann gibt man nach wenigen Minuten noch zweimal im Abstand von 1 Minute je

1 g Dimethylsulfat hinzu und rührt noch 5 Minuten weiter. Es scheiden sich kleine Öltröpfchen ab, die zu einigen großen Tropfen zusammenfließen. Das Reaktionsgemisch zieht man nach dem Abkühlen mit Eis dreimal mit insgesamt 200 ccm Chloroform aus, trocknet die Chloroformlösung mit Natriumsulfat und dampft zur Trockne. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das beim Erkalten allmählich erstarrt. Der rohe Methyläther wird mehrmals mit destilliertem Wasser ausgekocht, dann wird filtriert (Filtrat I). Der braune, ölige Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wird mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Aus der gelben Lösung krystallisieren allmählich farblose Nadeln aus, die unverändertes Ausgangsmaterial sind (0,05 g). Das alkoholische Filtrat dieser Nadeln hinterläßt beim Eindampfen ein leicht braun gefärbtes Öl, aus dem man den letzten Rest an unverändertem Ausgangsmaterial durch dreimaliges Auskochen mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol entfernt. Dann wird das Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung gut mit dest. Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Methyläther hinterbleibt in einer Ausbeute von 0,2 g als glasig erstarrendes Produkt, das sich pulverisieren läßt und stark elektrisch ist. Es ist unlöslich in siedendem verd. Alkali, leicht löslich in verd. Säuren. Alle Versuche, das Produkt zu krystallisieren, mißlangen. Es ließ sich aber über das Pikrat reinigen.

Zur Darstellung des Pikrats kocht man 80 mg des glasigen Methyläthers und 50 mg Pikrinsäure mit einigen Kubikzentimetern Äthylalkohol auf. Es scheidet sich dann das in Alkohol schwer lösliche Pikrat als mikrokrystallines Pulver in quantitativer Ausbeute aus. Beim Umkrystallisieren aus viel abs. Alkohol erhält man das Pikrat in sehr kleinen, verfilzten Nädelchen, die unter vorhergehendem Sintern bei 212–215° schmelzen.

Zur Gewinnung des reinen Methyläthers zersetzt man das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Pikrat durch Aufkochen mit 5%-iger alkoholischer Natronlauge. Es bildet sich eine gelbe Lösung, die sich beim Versetzen mit der zehnfachen Menge dest. Wassers trübt. Beim Erhitzen löst sich die Trübung auf, um beim Erhalten wiederzukehren. Etwa innerhalb eines Tages scheiden sich aus der Reaktionsflüssigkeit farblose, kleine

Nädelchen aus, die aus reinem Methyläther bestehen. Sie schmelzen, nachdem sie gut mit Wasser ausgewaschen sind, bei 110° zu einem zähen dicken Öl, das wiederum glasig erstarrt. Die Krystalle sind stark elektrisch. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

4,922 mg Subst.: 12,760 mg CO_2, 2,800 mg H_2O.

$C_{20}H_{21}O_4N$ Ber. C 70,76 H 6,24 Gef. C 70,70 H 6,37

Jodmethylat des Methyläthers. Das obige wäßrige Filtrat I enthält die Dimethylsulfatverbindung des Methyläthers. Man neutralisiert das Filtrat mit verd. Essigsäure und dampft auf dem Wasserbad ein. Es hinterbleibt ein hellbraunes Öl (0,4 g), dessen Lösung in siedendem Wasser filtriert und mit Tierkohle aufgekocht wird. Aus dem nunmehrigen Filtrat, das zur Krystallisation eingedampft wird, scheidet sich beim Stehen im Eisschrank ein farbloses, mikrokrystallines Produkt aus, das unter vorhergehendem Sintern bei etwa 170° schmilzt. Aus einem Gemisch von Ligroin und Propylalkohol krystallisiert die Dimethylsulfatverbindung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol sind.

Zur Überführung in das entsprechende Jodmethylat versetzt man eine heiße Lösung von 0,35 g der Dimethylsulfatverbindung in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 0,3 g Jodkalium in 10 ccm Wasser. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus (0,3 g), der aus abs. Alkohol umkrystallisiert wird.

Das Jodmethylat krystallisiert in langen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 160°; oberhalb des Schmelzpunktes tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser; löst sich auch leicht in Aceton, Pyridin und Alkohol; Äther, Benzol und Ligroin sind schlechte Lösungsmittel. In verdünnter, kalter Natronlauge ist die Verbindung unlöslich.

Analysiert wurde die lufttrockne Substanz. Sie ist wasserhaltig, doch läßt sich beim Erhitzen keine Gewichtskonstanz erzielen.

4,880 mg Subst.: 9,195 mg CO_2, 2,330 mg H_2O. — 9,787 mg Subst.: 4,600 g AgJ.

$C_{21}H_{24}O_4NJ, {}^1/_2 H_2O$	Ber. C 51,41	H 5,14	J 25,90
	Gef. „ 51,39	„ 5,34	„ 25,40

B. Alkaloidartige Substanzen aus Hämatoxylin

1. Tetramethyl-hämatoxylonol-oxim

Man führt Hämatoxylin zunächst durch Methylieren in Tetramethyl-hämatoxylin $C_{20}H_{22}O_6$ über. Der aus 50 g Hämatoxylin und 165 g Dimethylsulfat erhaltene Tetramethyläther enthält stets mehr oder weniger Pentamethyläther beigemischt; doch läßt sich das Rohprodukt (97% Ausbeute) gleich weiter verarbeiten. Es wird mit Chromsäure in Eisessig zum Tetramethyl-hämatoxylon $C_{20}H_{20}O_7$ oxydiert, welches in einer Ausbeute von 58% d. Th. entsteht. In Anteilen von je 20 g aus je 150 ccm Eisessig umkrystallisiert, bildet das reine Keton schneeweiße Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure orangegelb mit gleichfarbigem Ablauf lösen (Schmelzpunkt unscharf, Beginn des Schmelzens bei 178°).

Durch Reduktion mit Magnesium in Eisessiglösung geht das Keton in das Tetramethyl-hämatoxylonol $C_{20}H_{22}O_7$ über. Man löst 15 g Keton unter Erwärmen in einem Gemisch von 300 ccm Benzol und 300 ccm Eisessig und gibt nach dem Abkühlen auf 25°, unter kräftigem Rühren bei äußerer Wasserkühlung, zunächst alle 10 Minuten, dann alle 20 Minuten, je etwa 1 g Magnesiumspäne hinzu, bis nach 5—6 Stunden 15 g Magnesium völlig gelöst sind. Nach beendeter Reaktion rührt man die Mischung in 3 Liter Wasser ein und filtriert den Niederschlag nach 12–24 Stunden ab. Man erhält so 12 g eines mikrokrystallinen, weißen Pulvers, das man auf folgende Weise reinigt. Man erhitzt 25 g Rohprodukt mehrere Minuten mit 150 ccm Äthylalkohol zum Sieden und filtriert heiß. Auf dem Filter bleibt dann Tetramethyl-hämatoxylopinakon zurück, welches mit konz. Schwefelsäure eine grüne Halochromie gibt. Das alkoholische Filtrat dampft man auf das halbe Volumen ein und füllt es mit Wasser auf 350 ccm auf. Es entsteht ein farbloser Niederschlag (18—20 g), der abgenutscht, an der Luft getrocknet und aus reinem Alkohol umgelöst wird. Das Oxyketon ist dann zur Weiterverarbeitung genügend rein. Noch einmal aus Alkohol + Wasser (1 : 1) umkrystallisiert: schneeweiße Blättchen vom Schmp. 187—188° (nach dem Trocknen i. V. bei 80°), deren Halochromie mit konz. Schwefelsäure rotviolett mit rein blauem Ablauf ist.

Zur Überführung in das Oxim erhitzt man 3 g gereinigtes Oxyketon mit 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 5 g pulverisiertem, frisch geschmolzenem Natriumacetat in 100 ccm Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden und füllt dann mit siedendem Wasser auf etwa 1 Liter auf. Das sich abscheidende, sehr reine Oxim wird 2-mal aus reichlich Amylalkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die unter vorhergehendem Sintern bei 223° schmelzen und sich dann zersetzen. Die Halochromie ist weinrot mit blaulila Ablauf.

Durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung läßt sich das Oxim bei Wasserbadtemperatur in wenigen Minuten verseifen. Das stickstofffreie Verseifungsprodukt (schneeweiße Blättchen) ist nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie identisch mit dem Tetramethyl-hämatoxolonol.

Zur Analyse wurde das Oxim bei 140° i. V. getrocknet.

4,888 mg Subst.: 11,060 mg CO_2, 2,560 mg H_2O. — 7,246 mg Subst.: 0,230 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{20}H_{23}O_7N$	Ber.	C 61,67	H 5,96	N 3,60
	Gef.	„ 61,71	„ 5,86	„ 3,67

2. Anhydro-tetramethyl-hämatoxylonol-oxim

1-(2'-Oxy-3',4'-dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd

Darstellung und Eigenschaften des Anhydrokörpers

Man erhitzt 20 g des Onols und 8 g Hydroxylamin-hydrochlorid mit einer Lösung von 10 g Ätzkali in 100 ccm Äthylalkohol 4 Stunden auf dem Wasserbad zum lebhaften Sieden, wobei die Reaktionsflüssigkeit vor hellem Tageslicht zu schützen ist. Dann fügt man 400 ccm Wasser hinzu und versetzt die klare, rötliche Lösung unter Eiszugabe vorsichtig mit verd. Essigsäure, wobei der Anhydrokörper in hellgelblichen Flocken ausfällt, die man nach 12 Stunden abfiltriert, trocknet (Ausbeute 20 g) und aus Alkohol oder thiophenfreiem Benzol umkrystallisiert. Farblose oder auch schwach gelblich gefärbte viereckige Blättchen, die bei 220° schmelzen. Leicht löslich in Aceton und Dioxan, schwer löslich in Benzol und Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

Die gleiche Substanz wird erhalten, wenn man das Oxim des Onols in alkoholischer Lösung mit Alkali auf dem Wasserbad erwärmt.

5,382 mg Subst.: 12,685 mg CO_2, 2,880 mg H_2O. — 3,392 mg Subst.: 8,369 mg AgJ (Zeiselbestimmung). — 8,614 mg Subst.: 0,275 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{20}H_{21}O_6N$	Ber. C 64,66	H 5,70	N 3,77	OCH_3[1])	33,34
	Gef. „ 64,28	„ 5,98	„ 3,71	„	32,55

Gelegentlich wurde der Anhydrokörper auch in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 191—192° erhalten; diese Krystalle gingen beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß in einigen Tagen in die stabile Form vom Schmp. 220° über.

4,515 mg Subst.: 10,705 mg CO_2, 2,330 mg H_2O. — 7,360 mg Subst.: 0,231 ccm N (21,5°, 751 mm).

Gef. C 64,66 H 5,77 N 3,60.

Alkalilöslichkeit

Der Anhydrokörper ist gut löslich in kalter, verd. Natronlauge. Leitet man in die alkalische Lösung Kohlendioxyd ein, so fällt ein reichlicher, farbloser Niederschlag aus, so daß die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Der Niederschlag erweist sich nach Schmp. (219—220°) und Mischschmelzpunkt als unveränderter Anhydrokörper.

Einwirkung von Hydroxylamin

0,5 g Anhydrokörper wurden mit 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 20 ccm Alkohol 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde unveränderter Anhydrokörper zurückgewonnen; ein Oxim war nicht entstanden.

Einwirkung von Jodmethyl

Jodmethyl wirkt in Chloroformlösung bei Siedetemperatur nicht auf den Anhydrokörper ein. Wohl aber findet eine Reaktion bei Gegenwart von Alkali statt.

Man löst 1 g Anhydrokörper und 2,5 g NaOH in 50 ccm Wasser, gibt pro Stunde je 1 g Methyljodid hinzu und erhitzt 6 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Die zunächst grünliche Lösung färbt sich allmählich gelbrot, dann scheidet sich ein dunkles Öl aus. Man trennt das Öl ab, nimmt es mit Methylalkohol auf, kocht die Lösung mit Tierkohle, filtriert

[1]) Die Methoxylbestimmungen fallen leicht etwas zu tief aus.

und dampft das Filtrat weitgehend ein. Man erhält so ein gelbliches, in Alkohol unlösliches Harz (0,65 g), welches aus dem Methyläther des Anhydrokörpers besteht. Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Erkalten eine gelbliche Substanz aus (0,4 g), die nach 2-maligem Umlösen aus Äthylalkohol feine, nahezu farblose Nadeln bildet, die stark jodhaltig sind und bei 227—228° u. Zers. schmelzen. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt das auf anderem Wege (vgl. weiter unten) erhaltene Jodmethylat des Methyläthers des Desoxo-anhydrokörpers, mit dem auch keine Schmelzpunktsdepression eintritt. Dagegen liegt der Mischschmelzpunkt mit dem Jodmethylat des Desoxo-anhydrokörpers, das bei 230—231° schmilzt, bei 216—220°. Bei dieser Reaktion ist also die phenolische Hydroxylgruppe des Anhydrokörpers methyliert worden; außerdem ist 1 Atom Sauerstoff abgespalten und Jodmethyl am Stickstoff addiert worden. Zur Analyse wurde das Jodmethylat i. V. bei 80° getrocknet.

4,720 mg Subst.: 9,010 mg CO_2, 2,360 mg H_2O. — 10,981 mg Subst.: 5,095 mg AgJ.

$C_{22}H_{26}O_5NJ$	Ber.	C 51,65	H 5,13	J 24,83
	Gef.	„ 52,06	„ 5,59	„ 25,08

Auf dem folgenden Wege erhält man das Jodmethylat in fast quantitativer Ausbeute:

Man löst 1 g Anhydrokörper und 2,5 g Ätznatron in 40 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser, gibt 5 ccm Jodmethyl hinzu, erhitzt 15 Stunden lang zum Sieden und leitet anschließend 3 Stunden lang einen mäßigen CO_2-Strom durch die noch reichlich Jodmethyl enthaltende siedende Lösung. Dann dampft man nach Zugabe von 40 ccm Wasser den Alkohol ab, läßt erkalten, nutscht den Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Ausbeute 1,25 g an einer gelben Substanz, die 2-mal aus Alkohol umgelöst wird. Es liegt in einer Ausbeute von 0,92 g reines Jodmethylat vom Schmp. 227—228° vor.

Einwirkung von Dimethylsulfat

Man erwärmt 0,5 g Anhydrokörper in 10 ccm Benzol mit 0,25 g neutralem Dimethylsulfat, verdampft das Benzol, löst den Rückstand in 25 ccm Wasser und versetzt die Lösung mit einem Überschuß an einer gesättigten wäßrigen Jodkalium-

lösung. Es entsteht eine kolloidale Aufschlämmung, die allmählich in gelblich-weiße Nädelchen übergeht. Es liegt hier das recht labile Jodmethylat des Anhydrokörpers vor, das sich nicht direkt mit Jodmethyl herstellen läßt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Jodid beim Erhitzen starke Jodabscheidung. Die auf Ton verriebene Substanz färbt sich im Tageslicht bald rotbraun bis dunkelbraun, im Dunkeln bleibt sie tagelang unverändert. Das Jodmethylat des Desoxo-anhydrokörpers färbt sich, selbst im Sonnenlicht, nach mehreren Tagen nur gelblich.

Läßt man die methylalkoholisch-wäßrige Lösung des Jodmethylats des Anhydrokörpers langsam im Dunkeln eindunsten, so erhält man zunächst braune bis violette Zersetzungsprodukte, dann Drusen von prismatischen, hellgelben Krystallen, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol oberhalb 170° sintern, bei 206—208° schmelzen und sich bei 210° zersetzen. Die so erhaltenen Krystalle des Jodmethylats behalten im Lichte lange ihre hellgelbe Farbe bei; nach dem Verreiben auf Ton sind sie im Tageslicht in 1 Stunde gelbbraun geworden; zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

5,188 mg Subst.: 9,370 mg CO_2, 2,240 mg H_2O. — 14,028 mg Subst.: 6,430 mg AgJ.

$C_{21}H_{24}O_6NJ$	Ber.	C 49,11	H 4,71	J 24,74
	Gef.	„ 49,26	„ 4,83	„ 24,78

Pikrat des Anhydrokörpers

Man versetzt die siedende Lösung von 1 g Anhydrokörper in 50 ccm Alkohol in der Siedehitze mit der methylalkoholischen Lösung von 0,65 g Pikrinsäure. Es scheiden sich sofort die Kryställchen des Pikrats aus, die abgenutscht und aus Äthylalkohol umkrystallisiert werden. Sehr feine, verfilzte, graugelbe Nädelchen, die bei 216—217° schmelzen und sich anschließend zersetzen. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

7,530 mg Subst.: 0,630 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{26}H_{24}O_{13}N_4$ Ber. N 9,34 Gef. N 9,39

Reduktion mit Schwefeldioxyd

Man leitet in die Lösung von 0,5 g Anhydrokörper in 25 ccm Eisessig auf siedendem Wasserbad 4 Stunden lang

Schwefeldioxyd ein. Dann gießt man in 100 ccm Wasser, versetzt mit Eis und fällt das Reduktionsprodukt mit wäßrigem Ammoniak aus. Nach 2-maligem Umlösen aus Äthylalkohol schmilzt die Verbindung scharf bei 174°. Sie ist identisch mit dem im nächsten Kapitel beschriebenen Desoxo-anhydrokörper, mit dem sie keine Schmelzpunktsdepression gibt.

3. Desoxo-anhydro-tetramethyl-hämatoxylonol-oxim

1-(2'-Oxy-3',4'-dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin

Darstellung und Eigenschaften des Desoxokörpers

Man gibt zur heißen Lösung von 10 g Anhydrokörper in 50 ccm Eisessig in 3—4 Stunden in kleinen Anteilen 5 g Zinkstaub. Dann läßt man etwa 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt noch einmal kurz auf dem Wasserbad, filtriert und wäscht den Zinkstaub mit heißem Eisessig aus. Das Filtrat wird mit Wasser auf $^1/_2$ Liter verdünnt und nach Eiszusatz mit wäßrigem Ammoniak neutralisiert. Es bildet sich so ein Niederschlag von weißen Flocken, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 174°, die im Licht beständig sind. Sie sind leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Pyridin, in der Wärme gut löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich bis unlöslich in Äther und Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure tritt keine Halochromie auf. Die wäßrige Aufschlämmung der Verbindung entfärbt eine Permanganatlösung sofort unter Braunsteinabscheidung. In wäßriger Natronlauge löst sich die Verbindung ohne Zersetzung auf; beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung fällt wieder unveränderter Desoxo-anhydrokörper aus. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

5,266, 4,880 mg Subst.: 13,055, 12,090 mg CO_2, 2,710, 2,670 mg H_2O. — 6,242 mg Subst.: 0,220 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{20}H_{21}O_5N$	Ber.	C 67,57	H 5,96	N 3,94
	Gef.	„ 67,61, 67,57	„ 5,76, 6,12	„ 4,05

Farbreaktion mit Epichlorhydrin

Von H. Lohmann[1]) ist eine spezifische Reaktion von Äthylenoxyden auf Pyridine angegeben worden. Unsere Desoxo-

[1]) J. prakt. Chem. [2] **153**, 57 (1939).

anhydrokörper gibt in Methanol schon nach 30 Minuten mit Epichlorhydrin deutliche Braunfärbung. Ohne Methylalkohol dauert es bis zu dieser Färbung etwa 9 Stunden. Erhitzt man das Gemisch (mit oder ohne Methylalkohol) auf 50—55°, so tritt die Reaktion bereits nach 1 Stunde auf.

Hydrochlorid des Desoxo-anhydrokörpers

Zur Darstellung des Hydrochlorids löst man den Desoxo-anhydrokörper in heißer Salzsäure oder leitet in seine benzolische Lösung Chlorwasserstoff ein. Aus Alkohol umkrystallisiert: Glänzende, farblose Krystalle, die sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 230—250° zersetzen. Die Löslichkeit in Wasser ist gering.

10,381 mg Subst.: 3,740 mg AgCl. — 9,680 mg Subst.: 0,154 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{20}H_{22}O_5NCl$ Ber. Cl 9,05 N 3,58 Gef. Cl 8,91 N 3,78

Pikrat des Desoxo-anhydrokörpers

Man versetzt 1 g Desoxo-anhydrokörper in siedendem Alkohol mit der methylalkoholischen Lösung von 0,65 g Pikrinsäure. Umkrystallisieren des Niederschlags aus Äthylalkohol. Große, gelbe Nadeln, die nach vorhergehendem Sintern bei 210° schmelzen.

4,999 mg Subst.: 9,815 mg CO_2, 1,900 mg H_2O. — 3,824 mg Subst.: 0,318 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{26}H_{24}O_{12}N_4$ Ber. C 53,40 H 4,14 N 9,59
Gef. „ 53,55 „ 4,25 „ 9,50

Jodmethylat des Desoxo-anhydrokörpers

Die Lösung von 1 g Desoxo-anhydrokörper in 10 ccm Benzol wird mit 0,40 g neutralem Dimethylsulfat erwärmt. Die Dimethylsulfatverbindung fällt dann als Öl aus, welches nach dem Abdampfen des Benzols krystallin erstarrt. Aus wenig Benzol umgelöst: Feine, farblose Nädelchen, die von 168—170° zu einer klaren Gallerte schmelzen.

9,520 mg Subst.: 4,730 mg $BaSO_4$.

$C_{23}H_{27}O_9SN$ Ber. N 6,66 Gef. N 6,82

Zur Überführung in das Jodmethylat löst man die Dimethylsulfatverbindung in wenig warmem Wasser und fällt die Lösung

mit einem Überschuß einer wäßrigen Jodkaliumlösung. Umkrystallisieren des rohen Jodids aus Methylalkohol oder Methylalkohol + Wasser. Farblose oder schwach gelbliche Nädelchen, die bei 230—231° u. Zers. schmelzen und mit konz. Schwefelsäure eine starke Jodreaktion geben. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig, gut löslich in Chloroform. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

10,868 mg Subst.: 5,210 mg AgJ. — 7,848 mg Subst.: 0,192 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{21}H_{34}O_5NJ$ Ber. J 25,53 N 2,82 Gef. J 25,91 N 2,84

Eine direkt aus dem Desoxo-anhydrokörper durch Erhitzen mit Jodmethyl und Chloroform dargestellte Substanzprobe gab folgende Analysenwerte:

4,682 mg Subst.: 8,695 mg CO_2, 2,090 mg H_2O. — 0,1094 g Subst.: 0,0520 g AgJ.

Ber. C 50,69 H 4,87 J 25,53
Gef. „ 50,65 „ 4,99 „ 25,69

4. Acetylderivat des Desoxo-anhydrokörpers

Darstellung und Eigenschaften

Man erwärmt 1 g Desoxo-anhydrokörper, 1 g gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat und 15 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf siedendem Wasserbad, rührt die Mischung in Wasser, versetzt mit Eis und macht mit wäßrigem Ammoniak alkalisch. Umkrystallisieren des Niederschlags aus Methanol + Wasser. Sehr feine, lange, farblose Nadeln, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen und bei 86 bis 88° schmelzen. Es liegt hier ein Hydrat vor, dessen Wassergehalt über Phosphorpentoxyd abgegeben wird. Die wasserfreie Verbindung erweicht von 55° ab allmählich zu einer gallertartigen Masse. Erwärmt man das Acetylderivat mit verdünnter, wäßriger Natronlauge, so wird das Ausgangsprodukt (farblose Nädelchen vom Schmp. 174°) zurückgebildet. Analysiert wurde die wasserfreie Substanz.

4,910 mg Subst.: 11,915 mg CO_2, 2,590 mg H_2O.

$C_{22}H_{28}O_6N$ Ber. C 66,47 H 5,84 Gef. C 66,18 H 5,90

Pikrat des Acetylderivats

Man gibt zu 0,5 g Acetylderivat in 30 ccm Alkohol die alkoholische Lösung von 0,3 g Pikrinsäure und kocht auf.

Umkrystallisieren des rohen Pikrats, das sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches abscheidet, aus Äthylalkohol. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 202—203°. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

5,241 mg Subst.: 10,350 mg CO_2, 1,980 mg H_2O. — 5,236 mg Subst.: 0,412 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{28}H_{30}O_{13}N_4$	Ber.	C 53,65	H 4,18	N 8,95
	Gef.	„ 53,86	„ 4,23	„ 8,86

Jodmethylat der Acetylverbindung

Man versetzt eine Lösung von 0,5 g Acetylverbindung in 10 ccm Benzol mit der äquivalenten Menge von neutralem Dimethylsulfat, dampft das Benzol auf dem Wasserbad ab, löst die fast farblose, ölige Dimethylsulfatverbindung in wenig Wasser und fällt aus der wäßrigen Lösung das Jodmethylat mit überschüssiger wäßriger Jodkaliumlösung aus. Es bildet sich zunächst ein schwach-gelbliches Harz, das beim Trocknen fest, aber nicht krystallinisch wird. Man löst das Harz in 10 ccm Methylalkohol, erwärmt die Lösung und versetzt sie mit etwa 20 ccm heißem Wasser. Beim Abkühlen fallen zunächst einige Öltröpfchen aus, dann nach vielen Stunden nahezu farblose Krystalle, die mit konz. Schwefelsäure eine starke Jodreaktion geben. Sie werden noch einmal auf die gleiche Weise umkrystallisiert. Schwach-gelbliche Krystalle, die lufttrocken bei 115° sintern und bei 118° zu einer gelben Gallerte schmelzen, die sich von etwa 120—128° ab zersetzt. Das lufttrockne Salz enthält 1 Mol Wasser.

4,782 mg Subst.: 8,725 mg CO_2, 2,230 mg H_2O. — 12,523 mg Subst.: 5,220 mg AgJ.

$C_{29}H_{36}O_6NJ,H_2O$	Ber.	C 49,54	H 5,07	J 22,78
	Gef.	„ 49,76	„ 5,22	„ 22,53

5. Methyläther des Desoxo-anhydrokörpers

1-(2',3',4'-Trimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin

Darstellung und Eigenschaften

Man versetzt eine Lösung von 1 g Desoxo-anhydrokörper in 50 ccm 5%-iger Natronlauge in kleinen Anteilen mit 4 ccm Dimethylsulfat, wobei man das Reaktionsgemisch unter zeit-

weiliger äußerer Kühlung auf der Schüttelmaschine gut durchschüttelt. Es scheidet sich so der Methyläther als Öl aus; er wird mitsamt geringen Resten von Dimethylsulfat ausgeäthert und die ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure erwärmt; dann wird filtriert und das Filtrat mit Eis versetzt. Auf Zusatz von wäßrigem Ammoniak fällt der freie Methyläther in krystallinischer Form aus. Mehrfach aus Methylalkohol + Wasser umkrystallisiert: Feine, farblose Nädelchen, die bei 129—130° schmelzen. Die Ausbeute ist gering (etwa 0,3 g), da beim Methylieren unter weiterer Einwirkung des Methyljodids auch quaternäres Jodmethylat entsteht, das in der alkoholischen Lösung verbleibt und mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann.

Der Methyläther ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Er ist, auch in der Wärme, unlöslich in wäßrigen Alkalien, aber leicht löslich in verd. Mineralsäuren. Eine durch Fällen der methylalkoholischen Lösung des Methyläthers mit Wasser dargestellte Aufschlämmung ist permanganatbeständig. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80—100°.

4,865 mg Subst.: 12,185 mg CO_2, 2,720 mg H_2O. — 3,308 mg Subst: 10,285 ccm AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{21}H_{23}O_5N$	Ber. C 68,26	H 6,28	OCH_3	41,98
	Gef. „ 68,31	„ 6,26	„	41,08

Pikrat des Methyläthers

Darstellung in methylalkoholischer Lösung. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Goldgelbe, verfilzte Nadeln, die von 165° ab zusammensintern und dann bei 185—186° zusammenschmelzen. Mit dem Pikrat der weiter unten erwähnten isomeren synthetischen Base, welches bei 184° schmilzt, gibt das Pikrat des Methyläthers den Mischschmelzpunkt 162—165°. Durch alkoholische Natronlauge wird der freie Methyläther zurückgebildet. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

4,900 mg Subst.: 9,750 mg CO_2, 1,920 mg H_2O. — 2,629 mg Subst.: 0,213 ccm N (243°, 757 mm).

$C_{27}H_{26}O_{12}N_4$	Ber. C 54,16	H 4,38	N	9,36
	Gef. „ 54,27	„ 4,38	„	9,28

Jodmethylat des Methyläthers

Man gibt zu einer Aufschlämmung von 1,5 g Desoxoanhydrokörper in 30 ccm 70%-igem Methylalkohol, in welchem 0,5 g NaOH gelöst sind, 2 g Jodmethyl und kocht das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Nach 2 Stunden dampft man einen Teil des Alkohols ab und verdünnt mit Wasser. Es fällt eine ölige Substanz aus, die man nach Entfernung der alkalischen Lösung mit Alkohol verreibt. Sie wird dann krystallinisch (Ausbeute etwa 1,0 g). Versetzt man die absolut alkoholische Lösung des Rohprodukts mit viel Äther, so erhält man ein mikrokrystallines, gelbes Pulver, das aus Alkohol in gelblichen Krystalldrusen vom Schmp. 227—28° krystallisiert. Die Mutterlauge des Alkohol–Äther-Krystallisats enthält in geringer Menge den Methyläther des Desoxo-anhydrokörpers, der sich aus der Lösung in farblosen Nadeln vom Schmp. 129—130° abscheidet.

Das Jodmethylat ist unlöslich in verd. Alkali, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, sehr leicht löslich in kaltem Chloroform. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

5,046 mg Subst.: 9,560 mg CO_2, 2,320 mg H_2O. — 0,0978 g Subst.: 0,0453 g AgJ.

$C_{22}H_{28}O_5NJ$	Ber. C 51,65	H 5,13	J 24,83
	Gef. „ 51,67	„ 5,14	„ 24,98

Man kann die Darstellung des Jodmethylats auch in zwei Stufen zerlegen, indem man den Desoxoanhydrokörper zunächst durch Kochen mit Jodmethyl in Chloroform in sein Jodmethylat überführt und dieses dann mit Alkali und Jodmethyl in der phenolischen Hydroxylgruppe methyliert. Weiterhin kann man auch so vorgehen, daß man den Methyläther des Desoxoanhydrokörpers in Chloroform mit Jodmethyl erhitzt. Daß sich die Verbindung auch aus dem Anhydrokörper mit Jodmethyl und Alkali unter Sauerstoffabspaltung bildet, ist schon weiter oben erwähnt worden.

6. Reduktionsprodukt des Desoxo-anhydrokörpers

1(2-Oxy-3',4'-dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-tetrahydroisochinolin

Freies Tetrahydrid

Man reduziert 1 g reinen Anhydrokörper oder Desoxoanhydrokörper in 30 ccm siedendem abs. Alkohol mit 3 g

Natrium, das man in 5 Anteilen zu je 0,5 g, in kleine Würfel zerteilt, zufügt. Dann gibt man 50 ccm Wasser hinzu, bläst den Alkohol mit Wasserdampf ab und fällt das Reduktionsprodukt durch Sättigen der Lösung mit Kohlendioxyd in schmutzig weißen Flocken aus. Mehrmals aus Äthylalkohol umkrystallisiert (zunächst unter Zusatz von Tierkohle): Glänzende, biegsame, farblose Blättchen, die bei 181—184° schmelzen. In allen Lösungsmitteln leichter löslich als der nicht reduzierte Desoxoanhydrokörper. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

5,280 mg Subst.: 13,005 mg CO_2, 3,250 mg H_2O. — 3,189 mg Subst: 8,052 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{20}H_{25}O_5N$	Ber.	C 66,82	H 7,01	OCH_3 34,54
	Gef.	„ 67,17	„ 6,89	„ 33,19

Pikrate des Tetrahydrids

Aus der Lösung der Komponenten in 95%-igem Alkohol erhält man das Pikrat beim Einengen in gelben Krystallen, die beim Verreiben ein gelbes Pulver geben, das im Sonnenlicht orange wird. Wird das gelbe Pikrat mehrfach im Sonnenlicht aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man schließlich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als Hauptprodukt rote Krystalle; erst gegen Ende der Krystallisation kommen wieder gelbe Krystalle zum Vorschein. Die Verreibungsfarbe des roten Pikrats auf Ton ist orange.

Die beiden verschiedenfarbigen Pikrate haben die gleiche Zusammensetzung und auch den gleichen Schmelzpunkt. Sie schmelzen beide allein und im Gemisch bei 175—178° und zersetzen sich dann bei 195—196°. Analysiert wurden die lufttrocknen Substanzen, die 1 Mol Wasser enthalten.

1. Gelbes Pikrat:

4,771 mg Subst.: 9,055 mg CO_2, 2,150 mg H_2O.

2. Rotes Pikrat:

4,998 mg Subst.: 9,515 mg CO_2, 2,250 mg H_2O.

146,316 mg Subst. gaben i. V. bei 80° in 2 Stunden 4,666 mg H_2O ab (bei 100° kein weiterer Gewichtsverlust).

	$C_{26}H_{28}O_{12}N_4, H_2O$		
Ber.	C 51,46	H 4,99	H_2O 2,97
Gef.	„ 1. 51,76, 2. 51,92	„ 1. 5,04, 2. 5,04	„ 2. 3,19

N-Methyltetrahydrid

Man gibt zu einer Lösung von 3 g umkrystallisiertem Jodmethylat des Desoxo-anhydrokörpers in 50 ccm warmem Methanol 200 ccm Wasser und schüttelt etwa 1 Stunde lang bei mäßiger Wärme mit einem Überschuß an frisch gefälltem Chlorsilber. Dann filtriert man und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Es hinterbleibt das Chlormethylat des Desoxo-anhydrokörpers, das aus seiner wäßrigen Lösung auf Zusatz von rauchender Salzsäure in feinen Nädelchen ausfällt.

Zur Reduktion löst man das Chlormethylat unter Erwärmen in 50 ccm Wasser, gibt 120 ccm Salzsäure (D = 1,15) hinzu und erwärmt die goldgelbe Lösung so lange mit 15 g granuliertem Zinn auf lebhaft siedendem Wasserbad, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist, aber nicht länger als etwa 30 Minuten. Dann gießt man die klare, farblose Lösung vom unverbrauchten Zinn ab, dampft sie auf dem Wasserbad in einer flachen Schale vollständig ein, löst den Rückstand in $^1/_2$ l siedendem Wasser, leitet in die milchig getrübte Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein, filtriert vom Zinnsulfid ab und dampft das klare Filtrat zur Trockne ein. Zur Lösung des Rückstands in etwa 40 ccm heißem Wasser gibt man 10 ccm 2 n-Natronlauge, worauf ein flockiger Niederschlag ausfällt, der fast augenblicklich wieder in Lösung geht. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung fällt das Reduktionsprodukt in dunkeln, harzigen Flocken aus, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren, aber ein gut krystallisiertes Pikrat gaben.

Zur Darstellung dieses Pikrates fügt man zur alkoholischen Lösung des Reduktionsproduktes die alkoholische Lösung von 1 g Pikrinsäure und versetzt das Reaktionsgemisch nach kurzem Erwärmen bis zur starken Trübung mit Wasser. Dann erwärmt man die Lösung auf dem Wasserbad. Es tritt zunächst Klärung ein, dann scheidet sich bei fortschreitendem Abdunsten des Alkohols das Pikrat in gelben, krystallinen Krusten ab, die man, vor direktem Sonnenlicht geschützt, auf Ton trocknet. Ausbeute 1,8 g. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bildet das Pikrat ein hellgelbes, krystallines Pulver, das nach vorhergehendem Sintern bei 190° schmilzt und sich

anschließend zersetzt. Im direkten Sonnenlicht färbt sich das Pikrat oberflächlich braun-orange.

4,998 mg Subst.: 9,840 mg CO_2, 2,320 mg H_2O. — 7,524 mg Subst.: 0,629 ccm N (24°, 742 mm). — 3,595 mg Subst.: 5,802 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{27}H_{30}O_{12}N_4$	Ber. C 53,80	H 5,02	N 9,30	OCH_3 20,60
	Gef. „ 53,70	„ 5,19	„ 9,38	„ 21,32

7. Oxydative Abbauprodukte des Desoxo-anhydrokörpers

a) Abbau mit Kaliumpermanganat

Man teigt 8 g Desoxo-anhydrokörper mit wenig Wasser an, löst in 100 ccm 3%-iger wäßriger Natronlauge und erhitzt das Gemisch nach Zusatz von 1 Liter Wasser auf lebhaft siedendem Wasserbad. Dann läßt man unter kräftigem Turbinieren die heiße Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser in 8—10 Minuten gleichmäßig hinzufließen. Der größte Teil des Permanganats wird sofort unter Abscheidung von Braunstein verbraucht; nach weiteren 10—12 Minuten ist die letzte schwache Rosafärbung verschwunden. Nun filtriert man den Braunstein scharf ab, wäscht ihn mit 1 Liter heißem Wasser aus, engt das gelbe Filtrat zu einer braunen, krystallinen bis sirupösen Masse ein und trocknet, unter Rühren auf dem Wasserbad so lange weiter, bis man eine krümelige Masse erhält, die im Extraktionsapparat mehrere Stunden lang mit Alkohol ausgekocht wird. Der Rückstand wird getrocknet, dann gepulvert und nochmals mit Alkohol extrahiert. Nun dampft man die vereinigten alkoholischen Auszüge weitgehend ein, versetzt sie mit 100 ccm Wasser und verjagt die letzten Reste Alkohol auf siedendem Wasserbad. Dann gibt man bis zur kongosauren Reaktion Salpetersäure hinzu, worauf nach einiger Zeit schmutzigfarbene Flocken ausfallen, die abfiltriert werden. Das Filtrat versetzt man nach Zusatz von wäßrigem Ammoniak so lange mit einer warm gesättigten Bleiacetatlösung, wie noch eine Vermehrung der voluminösen Fällung eintritt; diese Fällung setzt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad als feiner Niederschlag ab, der nach dem Erkalten abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wird. Er besteht aus den Bleisalzen der Abbausäuren, die in 100 ccm Wasser

aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zersetzt werden. Das Filtrat des Schwefelbleiniederschlags ist eine braun-gelbe Lösung, die nach dem Erwärmen mit Tierkohle filtriert und auf dem Wasserbad bis auf etwa 30 ccm eingedampft wird. Beim Abkühlen krystallisieren 1,5 g einer schwach gefärbten, nahezu stickstofffreien Substanz aus, die durch mehrmaliges Umlösen aus Wasser völlig farblos und stickstofffrei wird. Die Abbausäure bildet prismatische Nadeln oder klare, derbe Prismen, die bei 179—180° schmelzen; die erstarrte Schmelze verflüssigt sich von 165—167° an. Trägt man eine Probe der Substanz in eine Alkalischmelze ein, löst die farblose Schmelze in Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an und versetzt mit wenigen Tropfen einer Eisenchloridlösung, so tritt Grünfärbung auf, die charakteristisch für Brenzkatechinderivate ist. Nach diesen Eigenschaften und nach dem Ergebnis der Analyse liegt die Metahemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ vor. Zur Analyse Trocknen der Abbausäure i. V. bei 100°.

4,242 mg Subst.: 8,245 mg CO_2, 1,770 mg H_2O. — 3,744 mg Subst.: 7,765 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{10}H_{10}O_6$	Ber. C 53,08	H 4,46	OCH_3	27,40
	Gef. „ 53,01	„ 4,67	„	27,44

Um ganz sicher zu sein, daß nicht etwa Hemipinsäure vorlag, wurde die Abbausäure in ihr Äthylimid übergeführt. 1 g der nicht ganz reinen Säure wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ccm einer 25%-igen wäßrigen Äthylaminlösung eingedampft. Dann wurde der Rückstand aus einer kleinen Retorte über freier Flamme destilliert, das Destillat in Methanol aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle erwärmt und das Filtrat eingedampft. Es schieden sich farblose Nadeln aus, die nochmals aus Methanol umgelöst wurden. Feine, verfilzte Nadeln, die entsprechend dem Verhalten des Metahemipinsäure-äthylimids bei 228° schmelzen.

4,502 mg Subst.: 10,100 mg CO_2, 2,350 mg H_2O. — 3,896 mg Subst.: 7,530 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{12}H_{13}O_4N$	Ber. C 61,25	H 5,57	OCH_3	25,57
	Gef. „ 61,18	„ 5,84	„	26,39

b) Abbau mit Salpetersäure

Man trägt in 50 ccm Salpetersäure (d = 1,25), die in einem 300 ccm Erlenmeyerkolben mit Eis gekühlt wird, spatelweise

unter Umschütteln 2 g Desoxo-anhydrokörper ein, erhitzt den mit einem Uhrglas bedeckten Kolben 1 Stunde lang auf lebhaft siedendem Wasserbad und läßt erkalten. Nach dem Abfiltrieren geringer ungelöster Anteile dampft man die orangerote, klare Flüssigkeit in etwa $1^1/_2$—2 Stunden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zu einem hochroten Öl ein, das beim Abkühlen zum Teil krystallinisch erstarrt. Diesen Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser und dampft die Lösung mit 50 ccm 10%-igen wäßrigen Ammoniaks weitgehend ein. Es hinterbleibt ein dunkelbrauner Rückstand, den man unter Erwärmen in 100 ccm Wasser löst. Man erwärmt die wäßrige Lösung mit Tierkohle, filtriert, macht das braune Filtrat alkalisch und fällt mit einer warm gesättigten Bleiacetatlösung die Bleisalze der Abbausäuren aus. Nachdem sich der Niederschlag der Bleisalze durch Erwärmen auf dem Wasserbad abgesetzt hat, wird er abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat des Schwefelblei-Niederschlags wird mit Tierkohle erwärmt, filtriert und auf 30—40 ccm eingeengt. Nun gibt man die methylalkoholische Lösung von 0,5 g Pikrinsäure hinzu. Es scheidet sich sofort ein flockiger Niederschlag oder allmählich ein mikrokrystallines, gelbes Pulver eines Pikrats aus (die Mutterlauge gibt beim Einengen weitere Mengen Pikrat). Das Pikrat wird abgesaugt und mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Das Pikrat sintert oberhalb 230° zusammen und zersetzt sich bei 240°. Es entspricht der Formel $C_{19}H_{16}O_{11}N_4, CH_3OH$.

53,226 mg Subst. gaben in 2 Stunden i. V. bei 80° 3,416 mg CH_3OH ab.

$C_{19}H_{16}O_{11}N_4, CH_3OH$ Ber. CH_3OH 6,30 Gef. CH_3OH 6,42

49,810 mg der CH_3OH-freien Substanz nahmen an der Luft in mehreren Tagen bis zur Gewichtskonstanz 1,860 mg H_2O auf, die bei 80° i. V. wieder abgegeben wurden. Es war so ein Monohydrat entstanden.

Ber. H_2O-Gehalt 3,65 Gef. H_2O-Gehalt 3,60

Analyse des Hydrats.

4,285 mg Subst.: 7,315 mg CO_2, 1,240 mg H_2O. — 3,820 mg Subst.: 0,387 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{19}H_{16}O_{11}N_4, H_2O$	Ber.	C 46,14	H 3,67	N 11,34
	Gef.	„ 46,56	„ 3,23	„ 11,62

Eine nochmals umkrystallisierte Probe des Pikrats gab in der Hydratform noch besser stimmende C- und H-Werte.

5,261 mg Subst.: 8,860 mg CO_2, 1,610 mg H_2O.
Gef. C 45,94 H 3,42

Mit konzentrierterer Salpetersäure (D = 1,30) wurde das gleiche Abbauprodukt erhalten, das wiederum als Pikrat isoliert wurde. Das Hydrat der Abbausäure gab folgende Analysenwerte:

4,664 mg Subst.: 7,935 mg CO_2, 1,390 mg H_2O. — 2,798 mg Subst.: 0,284 ccm N (26°, 757 mm). — 3,600 mg Subst.: 3,325 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{19}H_{16}O_{11}N_4, H_2O$	Ber. C 46,14	H 3,67	N 11,34	OCH_3 12,55
	Gef. „ 46,40	„ 3,33	„ 11,54	„ 12,20

Der Abbausäure selbst muß nach diesen Analysen die Formel $C_{13}H_{13}O_4N$ zukommen.

Auf folgendem Wege läßt sich ein Methylester der Abbausäure gewinnen. Man löst die rohe Abbausäure (erhalten aus 2 g Desoxo-anhydrokörper) in Methylalkohol und versetzt die filtrierte Lösung mit einer überschüssigen ätherischen Diazomethanlösung. Es tritt lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Nach 12 Stunden filtriert man von einem flockigen Niederschlag ab, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand in 30 ccm Methylalkohol auf und engt die Lösung nach Zugabe der methylalkoholischen Lösung von 0,3 g Pikrinsäure ein. Beim Abkühlen krystallisiert dann das Pikrat des Esters in gelben, mikrokrystallinen Flocken aus, die bei 205° sintern, bei 212° schmelzen und sich gegen 216° zersetzen. Zur Analyse krystallisiert man das Pikrat wiederholt aus Methylalkohol um und trocknet es i. V. bei 80°.

3,596 mg Subst.: 5,390 mg AgJ (Zeiselbestimmung).
$C_{20}H_{18}O_{11}N_4$ Ber. OCH_3 18,99 Gef. OCH_3 19,80

Dem freien Ester kommt die Formel $C_{14}H_{15}O_4N$ zu.

C. Synthese des 1-(2′,4′-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-7,8-dimethoxy-isochinolins

1. Dimethyl-β-resorcylsäurechlorid

Die β-Resorcylsäure wurde im Anschluß an die Angaben von A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki[1]) sowie von

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 1984 (1885).

T. A. Clibbens und M. Nierenstein[1]) dargestellt. Farblose Nadeln, die wasserfrei unter Gasentwicklung bei 210—212° schmelzen. Aus 200 g Resorcin wurden 235 g reine Säure erhalten.

Aus der β-Resorcylsäure entsteht die Dimethyl-β-resorcylsäure mit Dimethylsulfat und Alkali. Ausbeute aus 50 g β-Resorcylsäure 55 g roher Dimethyläther, der zweckmäßig über den Methylester (dargestellt mit Methylalkohol und Schwefelsäure) gereinigt wird. Die reine Dimethylresorcylsäure krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 108°, die mit Eisenchlorid keine Farbreaktion geben.

Das Chlorid der Dimethyl-resorcylsäure ist bereits von J. Tambor[2]) erwähnt worden, ohne daß es ihm aber gelungen ist, die Verbindung rein zu erhalten.

Man vermischt 10 g gepulverte Dimethyl-resorcylsäure in einem Claisen-Kolben nacheinander mit 5 + 5 + 2,8 g gemörsertem Phosphorpentachlorid, wobei sich die Reaktionsmasse unter starker Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt und zusammenschmilzt. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, destilliert man das gebildete Phosphoroxychlorid i. V. ab. Das Säurechlorid geht unter 13 mm Druck bei 178—184° als farbloses Öl über, das bald zu Nädelchen erstarrt, die zu einer festen weißen Masse verfilzen. Ausbeute 9 g. Das Chlorid ist leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol. Aus heißem Ligroin krystallisiert es in farblosen Nädelchen, die, rasch auf Ton abgepreßt, bei 54—56° schmelzen.

Zur Analyse wurde die frisch destillierte Substanz mit Natronlauge unter Erwärmen zersetzt; dann wurde mit Salpetersäure angesäuert und die Lösung mit Silbernitrat gefällt.

1,4201, 1,3643 g Subst.: 1,0122, 0,9785 g AgCl.

$C_9H_9O_3Cl$ Ber. Cl 17,68 Gef. Cl 17,63, 17,74

Das Chlorid ließ sich auch mit reinem Thionylchlorid darstellen.

1,1389 g Subst.: 0,8023 g AgCl.

Gef. Cl 17,43

---

[1]) J. chem. Soc. London **107**, II, 1493 (1915).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1888 (1910).

Zur näheren Charakterisierung wurde das Chlorid in das Amid und Anilid der Reihe übergeführt.

Amid. Man läßt das pulverisierte Chlorid 1 Stunde lang mit überschüssigem, konz., wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es fällt dann allmählich das Säureamid aus. Umkrystallisieren aus Benzol. Schmelzpunkt der farblosen Krystalle 132°.

7,832 mg Subst.: 0,540 ccm N (26°, 761 mm).

$C_9H_{11}O_3N$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,88

Anilid. Man setzt 3 g Chlorid in 30 ccm abs. Äther mit 1,5 g frisch destilliertem Anilin bei gewöhnlicher Temperatur um. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol. Ausbeute 3,5 g. Glänzende, farblose Nädelchen vom Schmp. 141°.

4,891 mg Subst.: 12,470 mg CO_2, 2,530 mg H_2O. — 3,028 mg Subst.: 0,148 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N$ Ber. C 70,00 H 5,88 N 5,45
Gef. „ 69,54 „ 5,79 „ 5,50

2. α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-aminopropanol

Pseudonitrit des Isoeugenolmethyläthers[1])

Man überschichtet 80 g gepulvertes Natriumnitrit in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 30 g Isoeugenolmethyläther in 200 ccm Äther und läßt innerhalb 8 Stunden 150 ccm 20%-ige Schwefelsäure hinzutropfen. Farbloses, krystallinisches Pulver. Ausbeute 30—33 g.

α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-nitropropan[1])

Man verrührt 23 g feinst gepulvertes Pseudonitrit mit 65 ccm Essigsäureanhydrid und bringt es durch langsame Zugabe von 2—5 Tropfen 2%-iger Schwefelsäure unter Rühren in Lösung (Aufschäumen, Entwicklung nitroser Gase), wobei man das Becherglas in eine Schale mit kaltem Wasser stellt. Nun rührt man die braungelbe Lösung bis zur Zersetzung des Anhydrids in $^3/_4$ Liter Wasser ein. Man erhält so eine krystalline, schwefelgelbe Substanz, die nach 1-maligem Umlösen aus Methylalkohol farblos ist und dann bei 98° schmilzt. Ausbeute bis 19,5 g.

[1]) Vgl. hierzu V. Bruckner, Liebigs Ann. Chem. 518, 235 (1935).

α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-acetylamino-propanol[1])

Man löst 15 g Nitrokörper unter schwachem Erwärmen in 100 ccm Eisessig + 200 ccm Alkohol + 15 ccm konz. Schwefelsäure und reduziert in einer Tonzelle von 16 cm Höhe und 7,5 cm Durchmesser auf elektrolytischem Wege. Die Kathode ist ein rotierender Bleizylinder von 11 cm Höhe und 4 cm Durchmesser. Als Anode dient eine Bleiplatte von 8 cm Höhe, welche die Tonzelle ganz einfaßt. Die Anodenflüssigkeit besteht aus 20%-iger Schwefelsäure. Die Kathode wird vor jeder Reduktion mit Sand und Wasser abgerieben, mit verd. Salpetersäure, mit Wasser und mit Alkohol abgespült, mit einem Glasstab poliert und in einer Lösung von reinem Bleichlorid, die auf 100 ccm 1 g salzsaures Hydroxylamin enthält, elektrolytisch verbleit (3 Volt, 0,6 Amp., 70°, 2 Stunden). Gleichmäßige Bleiabscheidung erhält man durch zentimeterweises Vorrücken des anodischen Platinstiftes entlang der Kathode.

Die Reduktion wird bei 45—50° und 7—8 Amp. durchgeführt. Die Kathode taucht nur zu $^4/_5$ in die Lösung ein. Zur Kühlung dient ein wasserdurchflossenes, zickzackförmiges, gebogenes Glasrohr von 60 cm Länge, das der Tonzelle innen eng anliegt. Der sich verflüchtigende Alkohol wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Sinkt während der Elektrolyse die Stromstärke ab, so gibt man tropfenweise rauchende Salzsäure hinzu. Nach $3^1/_2$ Stunden ist der Versuch beendet. Nun versetzt man die klare Reduktionslösung mit einer Lösung von 12 g Natriumacetat in wenig Wasser, engt i. V. bei etwa 50° auf 50 ccm ein, verd. mit Wasser auf 150 ccm und läßt über Nacht stehen. Man filtriert, gibt zum Filtrat einen Überschuß an heißgesättigter Sodalösung, versetzt mit 10 ccm 20%-iger Natronlauge und erwärmt auf etwa 45°, wobei sich ein Teil des Acetylamins in öligen Tropfen abscheidet. Nun schüttelt man die Reaktionsflüssigkeit 3—4-mal mit je 100 ccm siedend heißem Chloroform aus und dampft die vereinigten Chloroformauszüge zu einem rötlichen Öl ein, das man in etwa 100 ccm Benzol + Chloroform (1 : 1) heiß löst. Beim Abkühlen scheiden sich in einer Ausbeute von 11,5—12 g farblose Blättchen aus, die Lösungs-

[1]) Vgl. hierzu V. Bruckner, Liebigs Ann. Chem. 518, 235 (1935).

mittel addiert haben, welches bei 80° abgegeben wird. Schmelzpunkt 130—131°.

α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-aminopropanol

Man erwärmt 2 g Acetylamin 1 Stunde lang auf gelinde siedendem Wasserbad mit 20 ccm 2 n-Schwefelsäure und gibt nach dem Erkalten die gekühlte Lösung von 15 g Ätzkali in möglichst wenig Wasser hinzu, wobei das freie Amin in krystalliner Form ausfällt. Nun fügt man soviel festes Ätzkali hinzu, wie gerade noch in Lösung geht, nutscht den Krystallbrei auf einem Glasfilter ab, trocknet auf Ton und krystallisiert, evtl. unter Zusatz von Tierkohle, aus Benzol um. Glänzende, farblose Nädelchen, die nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol bei 128—129° schmelzen[1]). Der Mischschmelzpunkt mit dem Acetylamin (Schmp. 130—131°) lag bei 108—114°. Nur das sehr sorgfältig gereinigte Amin ist unverändert haltbar. Zur Analyse wurde die Verbindung noch 4-mal aus Benzol umkrystallisiert und bei 80° i. V. getrocknet.

5,290 mg Subst.: 12,160 mg CO_2, 3,800 mg H_2O. — 6,946 mg Subst.: 0,400 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{11}H_{17}O_3$	Ber.	C 62,52	H 8,12	N 6,64
	Gef.	„ 62,69	„ 8,04	„ 6,66

3. Säureamid aus α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-aminopropanol und Dimethyl-β-resorcylsäurechlorid

Man erwärmt 2 g des acetylierten Amins 1 Stunde lang auf dem Wasserbad mit 20 ccm 2 n-Schwefelsäure; dann versetzt man die klare Lösung des Sulfats des freien Amins mit 20 ccm 20%-iger Natronlauge und läßt unter Rühren bei 48—50° die Lösung von 1,8 g (etwa 1,1 Mole) frisch destilliertem Dimethyl-resorcylsäurechlorid in 5 ccm über Natrium getrocknetem Benzol in 10—15 Minuten zutropfen. Man rührt noch 20 Minuten weiter, trennt die Benzolschicht ab und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Man erhält so 2,85 g Acylamin (96% d. Th.) als klares, schwach gelbliches Harz, das nach einiger Zeit glasartig wird. Alle Versuche, das Säureamid krystallin zu erhalten, waren vergeblich. Es ist leicht

[1]) D.R.P. 254438 gibt für das auf anderem Wege dargestellte Amin den Schmp. 138° an.

löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Zur Analyse wurden 250 mg des Säureamids bei 1 mm Druck aus einem 2,5 ccm Retörtchen destilliert. Das farblose, ölige Destillat erstarrte zu einer klaren glasartigen Masse, die sich pulverisieren ließ.

8,080 mg Subst.: 0,270 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{30}H_{25}O_6N$ Ber. N 3,75 Gef. N 3,84

4. Ringschluß zum 1-(2′,4′-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-7,8-dimethoxy-isochinolin

Das als Lösungsmittel dienende Toluol wird zunächst 24 Stunden mit PCl_5 stehen gelassen und nach Zusatz von $POCl_3$ 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser, Natronlauge und wieder mit Wasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium, dann mit Natriumdraht getrocknet und das so erhaltene reine Toluol vor dem Gebrauch über Natrium destilliert.

Man erhitzt 1,8 g Säureamid (vgl. unter 3.) in 30 ccm Toluol mit 3 g frisch destilliertem Phosphoroxychlorid 60—80 Minuten im Ölbad zum Sieden, wobei sich ein braungelbes Öl abscheidet, das man durch Schütteln mit 20 ccm Wasser wieder in Lösung bringt. Man trennt die gelbgefärbte Toluolschicht ab und zieht sie 2—3 mal mit je 10 ccm heißer, verd. Salzsäure aus. Nach dem Klären mit Tierkohle engt man die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbad ein. Auf tropfenweisen Zusatz von eiskalter, konz. Kalilauge fällt dann die Isochinolinbase in voluminösen, weißen Flocken aus, die mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Ausbeute an roher Isochinolinbase 1,25 g (76,8% d. Th.).

Die Substanz löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. In wäßrigen Mineralsäuren ist sie leicht unter Salzbildung löslich.

Zur Reinigung der Isochinolinbase stellt man ihr salzsaures Salz dar, krystallisiert es aus wenig 1 n-Salzsäure um und löst es in wenig Wasser. Auf Zusatz von Kalilauge fällt dann die schon sehr reine Base wieder aus. Man löst sie in

heißem Methylalkohol, versetzt die Lösung bis zur schwachen Trübung mit Wasser, hebt die Trübung durch wenig Methylalkohol wieder auf und läßt die Lösung langsam abkühlen. Man erhält so farblose, prismatische Nädelchen oder auch Blättchen, die nach mehrfachem Umlösen bei 144—145° schmelzen. Aus der Mutterlauge kann man durch alkoholische Pikrinsäurelösung noch geringe Anteile der Base als Pikrat fällen. Pikrolonsäure und Styphninsäure eignen sich nicht zur Abscheidung der Base.

Zur Analyse wurde eine aus konz. methylalkoholischer Lösung erhaltene Substanzprobe verwandt, die relativ große rhombische Blättchen bildete. Trocknen i. V. bei 80°.

5,168 mg Subst.: 13,345 mg CO_2, 2,860 mg H_2O. — 9,076 mg Subst.: 0,333 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{20}H_{21}O_4N$	Ber.	C 70,76	H 6,24	N 4,13
	Gef.	„ 70,43	„ 6,19	„ 4,21

Chromatographische Analyse der rohen Isochinolinbase

Weder durch fraktionierte Krystallisation der rohen Base aus Methylalkohol + Wasser noch durch fraktionierte Krystallisation des rohen Pikrats aus Äthylalkohol läßt sich ein Isomeres der Base vom Schmp. 144—145° fassen. Ebenso wenig gelingt das — wie aus folgendem hervorgeht — durch Adsorptionsanalyse.

Durch Adsorption von 6 g in Benzol gelöster Rohbase an Aluminiumoxyd und Entwickeln des Chromatogramms mit Benzol wurde ein 30 cm langes Chromatogramm von 3 cm Durchmesser erhalten. Die oberen 8 cm erschienen im Tageslicht durch Verunreinigungen schwach bräunlich gefärbt; ihre Fluorescenz unter der Analysenquarzlampe ging von einem violetten Farbton allmählich in die rein intensiv-hellblaue Fluorescenz der übrigen 22 cm des Chromatogramms über. Die obersten 2 cm der 8 cm langen oberen Schicht enthielten keine faßbare Menge Base; die folgenden drei Abschnitte von je 2 cm Höhe ergaben eine steigende Ausbeute an Base. Die in vier Abschnitte unterteilte Hauptzone (22 cm) von hellblauer Fluorescenz enthielt nahezu die ganze Menge der reinen Base. Aus allen sieben Abschnitten, die Substanz enthielten, wurde durch Elution mit Methylalkohol und Überführen in

das Pikrat der Base stets ein und dasselbe Pikrat erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 232 bis 235° schmolz, also zur Base vom Schmp. 144—145° gehörte.

Pikrat der Isochinolinbase

Versetzt man die Lösung der Isochinolinbase in wenig Methylalkohol mit einem geringen Überschuß einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so beginnt sofort die Ausscheidung des Pikrats. Intensiv gelbe, glänzende Blättchen und Nädelchen, die bei 232—235° schmelzen. Gut löslich in Pyridin und Chloroform, wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

5,086 mg Subst.: 10,245 mg CO_2, 1,960 mg H_2O. — 10,284 mg Subst.: 0,882 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{26}H_{24}O_{11}N_4$	Ber. C 54,91	H 4,26	N 9,86
	Gef. „ 54,93	„ 4,31	„ 9,83

Dimethylsulfatverbindung

Man erwärmt eine Lösung von 2 g der Isochinolinbase in Benzol auf dem Wasserbad mit 0,75 g neutralem Dimethylsulfat. Es scheidet sich bald ein Öl aus, das langsam Krystallnädelchen bildet. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleibt die Dimethylsulfatverbindung als teils harzige, teils krystalline Substanz, die man aus heißer, konzentrierter, alkoholischer Lösung umkrystallisiert. Farblose Nädelchen, die bei 239° schmelzen.

5,340 mg Subst.: 0,140 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{22}H_{27}O_8SN$	Ber. N 3,01	Gef. N 3,05

Jodmethylat der Isochinolinbase

Man versetzt die wäßrige Lösung der Dimethylsulfatverbindung in der Wärme tropfenweise, unter Rühren mit einem Glas stab, mit einem Überschuß von wäßriger Jodkaliumlösung. Das Jodmethylat fällt unter diesen Bedingungen sofort in krystalliner Form aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol + Wasser: Gelbliche bis farblose Prismen, die beim Erhitzen 1 Mol Wasser abgeben, wobei sie zu einem gelblichen Pulver zerfallen, das bei 217—219° unter anschließender Zersetzung schmilzt.

4,444 mg Subst.: 8,240 mg CO_2, 2,080 mg H_2O. — 7,858 mg Subst.: 0,198 ccm N (19,5°, 758 mm). — 0,3207 g Subst.: 0,1509 g AgJ. — 0,5541 g Subst. verloren i. V. bei 80° 0,0205 g H_2O.

	$C_{21}H_{24}O_4NJ$				
Ber.	C 50,49	H 5,25	N 2,81	J 25,43	H_2O 3,61
Gef.	„ 50,57	„ 5,24	„ 2,93	„ 25,43	„ 3,07

Tetrahydrid der Isochinolinbase

Man reduziert 5 g der reinen Isochinolinbase in 150 ccm abs. Alkohol in der Siedehitze mit 12 g Natrium, gibt 150 ccm Wasser hinzu und bläst den Alkohohl mit Wasserdampf ab. Das Hydrid scheidet sich dann in öligen Tropfen aus, die beim Abkühlen erhärten und sich dann zu einem weißen Pulver verreiben lassen, das bei 45—60° erweicht. Da sich das freie Tetrahydrid nicht in krystallinischer Form erhalten ließ, so wurde es in das gut krystallisierte Pikrat übergeführt.

Zur Darstellung des Pikrats versetzt man die alkoholische Lösung der hydrierten Base mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure und engt die dunkelgelbe Lösung ein. Beim Abkühlen krystallisiert das Pikrat in tief-goldgelben Krystallen aus, die oberhalb 190° sintern und bei 203—205° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, welche sich bei weiterem Erhitzen allmählich zersetzt. Zur Analyse mehrfach Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen bei 80° i. V.

4,517 mg Subst.: 9,045 mg CO_2, 1,990 mg H_2O.

$C_{26}H_{28}O_{11}N_4$ Ber. C 54,52 H 4,93 Gef. C 54,61 H 4,93

D. Synthese des 1-(2′-Oxy-4′-methoxy-phenyl)-3-methyl-7,8-dimethoxy-isochinolins

1. 2-Carbäthoxy-oxy-4-methoxy-benzoylchlorid

Aus β-Resorcylsäure läßt sich leicht mit Dimethylsulfat und Alkali die 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure darstellen. Ausbeute aus 40 g β-Resorcylsäure 25 g Methylierungsprodukt. Aus wäßrigem Alkohol: farblose, lange, derbe Nadeln, die von 155° an leicht sintern und bei 158° scharf durchschmelzen[1]).

[1]) Vgl. hierzu M. Gomberg u. L. C. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 39, II, 1687 (1917).

Die Überführung der 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure in ihr Carbäthoxyderivat gelingt in wäßrig-alkalischer Lösung auch nicht spurenweise. Zum Ziel führt — wie bei anderen o-Oxysäuren[1]) — die Umsetzung mit Chlorkohlensäure-äthylester in Benzol unter Zusatz von Dimethylanilin.

Man löst 9,5 g trockne Oxy-methoxy-benzoesäure in einer Mischung von 100 ccm abs. Benzol und 50 ccm Äther, gibt 14 g frisch destilliertes Dimethylanilin und dann 6,5 g Chlorkohlensäureester hinzu und schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur bis zur beginnenden Trübung. Dann läßt man das geschlossene Gefäß 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen (Abscheidung eines schweren, meist grün gefärbten Öls), setzt verd. Salzsäure hinzu, schüttelt die benzolische Lösung wiederholt gründlich mit verd. Salzsäure aus, trocknet die benzolische Lösung kurze Zeit mit wenig Chlorcalcium, filtriert durch ein trocknes Filter und dampft das Filtrat i. V. bei 50—60° ein. Es hinterbleibt in fast quantitativer Ausbeute eine farblose, krystalline Substanz, die keine Eisenchloridreaktion mehr gibt. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in heißem Essigester und versetzt die Lösung bis zur eben noch verschwindenden Trübung mit Petroläther. Beim Abkühlen Ausscheidung farbloser, weicher Blättchen, die bei 111° unter starkem Schäumen schmelzen. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, kaum löslich in Wasser und Petroläther. Zur Analyse wird die Verbindung noch 2-mal aus einer Lösung in Essigester mit Petroläther umgefällt und dann bei 80° i. V. getrocknet.

4,727 mg Subst.: 9,555 mg CO_2, 2,100 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_6$ Ber. C 54,98 H 5,04 Gef. C 55,13 H 4,97

Zur Überführung in das entsprechende Säurechlorid mischt man 2 g gut getrocknete, pulverisierte Säure mit 2 g gemörsertem Phosphorpentachlorid und erwärmt kurz auf dem Wasserbad, wobei die Mischung unter lebhafter HCl-Entwicklung zu einem nahezu farblosen Öl zusammenschmilzt. Dann destilliert man das Phosphoroxychlorid im Vakuum ab und trennt das Säurechlorid durch Lösen in Äther oder Benzol

[1]) E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 215 (1909).

von überschüssigem Phosphorpentachlorid ab. Beim Einengen der ätherischen oder benzolischen Lösung i. V. unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit hinterbleibt das Chlorid als gelbliches, in Petroläther unlösliches Öl. Zu seiner Charakterisierung dient das Anilid der Reihe.

Man löst das aus 2 g Säure erhaltene Chlorid in 40 ccm abs. Äther und gibt eine Lösung von 0,8 g frisch destilliertem Anilin in 20 ccm Äther hinzu. Nach dem Verdunsten des Äthers rührt man den Rückstand mit 50 ccm Wasser an, nutscht den Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit Wasser aus. Aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert: feine, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 215°.

7,862 mg Subst.: 0,305 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{17}H_{17}O_5N$ Ber. N 4,45 Gef. N 4,49

2. Säureamid aus α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol und 2-Oxy-4-methoxy-benzoylchlorid

Man läßt zu einer Lösung von 3 g freiem Dimethoxy-phenyl-amino-propanol (Darstellung vgl. S. 197) in 25 g über Ätzkali destilliertem Pyridin, unter äußerer Eiskühlung, die absolut benzolische Lösung des aus 3 g Carbäthoxy-oxy-methoxy-benzoesäure dargestellten Säurechlorids hinzutropfen, läßt $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt $^1/_2$ Stunde auf 50—60°, dann kurze Zeit auf 80° und gibt 100 ccm Benzol hinzu. Dann tropft man die tief gelbe Lösung in überschüssige, verd. Salzsäure und wäscht die Benzolschicht wiederholt mit verd. Salzsäure aus, um die letzten Spuren von Pyridin und nicht acyliertem Amin zu entfernen; von sauren Anteilen befreit man durch Auswaschen mit Bicarbonatlösung. Nun schüttelt man die Benzollösung kurz mit wenig wasserfreiem Natriumsulfat durch, filtriert und dampft das Filtrat i. V. bei 50—60° ein. Es hinterbleibt so das Säureamid als gelbliches, klares Harz, das sich direkt weiter verarbeiten läßt.

25,760 mg Subst.: 0,675 ccm N (207°, 765 mm).

$C_{22}H_{27}O_8N$ Ber. N 3,23 Gef. N 3,07

3. Isochinolinbase und ihr Pikrat

Man löst das aus 3 g Amin erhaltene Acylamin unter schwachem Erwärmen in 75 ccm gereinigtem Toluol und erhitzt mit 5 g Phosphoroxychlorid im Ölbad zum geringen Sieden. Dann extrahiert man die Toluollösung dreimal mit je 20 ccm heißer, verd. Salzsäure, klärt die salzsaure Lösung mit Tierkohle, versetzt sie mit überschüssiger Kalilauge und sättigt sie mit Kohlendioxyd. Nun zieht man erschöpfend mit Äther aus, dampft die ätherische Lösung zur Trockne und erwärmt den relativ geringen Rückstand 3 Stunden lang mit methylalkoholischer Kalilauge, um so den Carbäthoxyrest völlig zu verseifen, wobei man nach und nach 40 ccm Wasser zusetzt. Nach dem Vertreiben des Alkohols wird filtriert und das Filtrat mit Kohlendioxyd gesättigt, wobei die Isochinolinbase nur zum Teil in schmutzig weißen Flocken ausfällt. Durch erschöpfendes Ausäthern, Trocknen der ätherischen Auszüge und Abdampfen zur Trockne erhält man 30—40 mg an freier Isochinolinbase als öligen Rückstand. Die Isochinolinbase ist leicht löslich in verd. Mineralsäuren, auch löslich in verd. Alkalien. Durch Ersatz des Phosphoroxychlorids durch Phosphorpentoxyd wird die Ausbeute nicht verbessert.

Zur Charakterisierung und Reinigung führt man die rohe Isochinolinbase zweckmäßig in ihr Pikrat über. Man gibt zur Lösung von 30 mg der Base in 10 ccm Methylalkohol die methylalkoholische Lösung von 50 mg Pikrinsäure und versetzt in der Wärme bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser. Nach und nach scheidet sich dann das gesuchte Pikrat ab, dessen Lösung in 40 ccm Alkohol filtriert und auf wenige Kubikzentimeter zur Krystallisation eingedampft wird.

Gelbe, mikrokrystalline Körnchen, die mit wenig kaltem Methylalkohol gewaschen und zur Analyse i. V. bei 80° getrocknet werden. Ausbeute 25 mg. Das Pikrat sintert oberhalb 265° und zersetzt sich bei 272—275°.

5,370 mg Subst.: 10,675 mg CO_2, 2,020 mg H_2O. — 3,110 mg Subst.: 0,270 ccm N (18°, 763 mm). — 3,058 mg Subst.: 3,752 mg AgCl (Zeiselbestimmung).

$C_{25}H_{22}O_{11}N_4$	Ber.	C 54,13	H 4,00	N 10,11	OCH_3	16,79
	Gef.	„ 54,21	„ 4,21	„ 10,22	„	16,21

E. Synthese des 1-(2′,3′,4′-trimethoxy-phenyl)-3-methyl-7,8-dimethoxy-isochinolins

1. 2,3,4-Trimethoxy-benzoyl-chlorid

Die von Mauthner[1]) erhaltene Ausbeute an 2,3,4-Trimethoxy-benzoesäure läßt sich wesentlich erhöhen.

Man erhitzt die Mischung von 25 g Pyrogallol-o-carbonsäure und 200 ccm Methylalkohol in einem Dreihalskolben am Rückflußkühler zum Sieden und läßt dann aus 2 seitlich angebrachten Tropftrichtern 3-mal je 55 ccm Dimethylsulfat gleichzeitig mit je 80 g heißer 50%-iger Kalilauge hinzufließen. Nach dieser heftigen Methylierung bläst man den Alkohol mit Wasserdampf ab, läßt erkalten und fällt die methylierte Säure mit konz. Salzsäure als schneeweiße Substanz aus. Mit dieser Hauptmenge vereinigt man den Abdampfrückstand der Ätherauszüge der Mutterlauge.

Gibt die rohe Säure noch eine schwache Phenolreaktion mit Eisenchlorid, so löst man die aus zwei 25 g-Ansätzen erhaltene Substanz in 100 ccm Methylalkohol und methyliert aufs neue.

25 g Pyrogallol-o-carbonsäure gaben so 20—28 g Trimethylderivat, also etwa 90% d. Th. Aus Wasser oder Äther krystallisiert die Säure in farblosen, langen, derben Nadeln vom Schmp. 100—101°.

Zur Überführung in das Chlorid mischt man 20 g der Säure mit 23 g Phosphorpentachlorid, mäßigt die Chloridbildung zunächst durch äußere Kühlung und beendigt sie durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Das Chlorid bildet ein farbloses Öl, das unter 18 mm Druck bei 180—184° siedet und nach dem Abkühlen zu farblosen Nadeln erstarrt. Ausbeute 20 g.

2. Säureamid aus α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-aminopropanol und 2,3,4-Trimethoxy-benzoylchlorid

Man erwärmt 10 g des acetylierten Oxyamins (Darstellung vgl. S. 196) 1 Stunde lang mit 100 ccm verd. Schwefelsäure

[1]) J. prakt. Chem. [2] 89, 304 (1914).

(zur Verseifung), versetzt die klare, farblose Lösung mit 100 ccm 20%-iger Natronlauge und läßt bei 40—50° in etwa $^1/_2$ Stunde unter Rühren die Lösung von 10 g Trimethoxy-benzoylchlorid in 30 ccm abs. Benzol hinzutropfen. Rührt man nun bei 50° bis zur weitgehenden Vertreibung des Benzols weiter, so fließt das ausgeschiedene Säureamid zu harzigen Tropfen zusammen, die bald krystallin erstarren. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Reinigung pulvrisiert man das rohe Amid und wäscht es unter der Nutsche mit kaltem Äther. Es geht so ein öliger Anteil in Lösung und es hinterbleibt das Säureamid als rein weißes Krystallpulver. Beim Umkrystallisieren aus Xylol erhält man breite, wasserklare Prismen vom Schmp. 127—128°. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, schwerer löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Xylol. Fast unlöslich in Äther und Petroläther. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

5,079 mg Subst.: 11,590 mg CO_2, 3,040 mg H_2O. — 3,088, 8,422 mg Subst.: 0,099 (22,5°, 761 mm), 0,264 (26°, 746 mm) ccm N.

$C_{21}H_{27}O_7N$	Ber.	C 62,19	H 6,72	N 3,46
	Gef.	„ 62,23	„ 6,70	„ 3,71, 3,51

3. Isochinolinbase

Man erhitzt 5 g reines Säureamid (vgl. unter 2.) in 150 ccm über Natrium destilliertem Toluol mit 8 g frisch destilliertem Phosphoroxychlorid $1^1/_2$ Stunden im Ölbad zum Sieden. Es scheidet sich ein schwach gelblich gefärbtes Harz aus, das man nach dem Abgießen des Toluols in heißem Wasser löst. Nun extrahiert man die Toluollösung mehrmals mit heißer, verd. Salzsäure, vereinigt die Extrakte mit der wäßrigen Lösung des Harzes und fällt die Isochinolinbase nach Eiszusatz durch 50%-ige Kalilauge in schneeweißen, voluminösen Flocken aus. Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton. Ausbeute 4,3 g (94% d. Th.). Die rohe Isochinolinbase bildet eine feste, spröde Masse, die mehrfach aus Methylalkohol + Wasser umkrystallisiert wird. Feine, farblose, nadelförmige Prismen, die bei 110—112° schmelzen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Wasser, Petroläther und wäßrigen Alkalien; unter Salzbildung leicht löslich in verd. Säuren. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

5,061 mg Subst.: 12,570 mg CO_2, 2,820 mg H_2O. — 3,360 mg Subst.: 0,108 ccm N (19°, 757 mm). — 3,148 mg Subst.: 9,855 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{21}H_{23}O_5N$	Ber.	C 68,29	H 6,28	N 3,79	OCH_3 41,98
	Gef.	„ 67,74	„ 6,23	„ 3,74	„ 41,36

Pikrat der Isochinolinbase

Man gibt zu einer Lösung der freien Base in wenig Methylalkohol in der Siedehitze die methylalkoholische Lösung der gleichmolekularen Menge Pikrinsäure, verdünnt mit heißem Wasser und läßt erkalten. Das Pikrat scheidet sich so in tief gelben Krystallblättchen ab, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei langsamer Krystallisation große, gelbe, 6-seitige Platten bilden. Schmp. 183—184°. Der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren Pikrat der methylierten Isochinolinbase aus Hämatoxylin (Schmp. 185—186°) liegt bei 162—165°. Leicht löslich in Pyridin und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Beim Versetzen des Pikrats mit alkoholischer Natronlauge und Verdünnen der Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung scheiden sich nach mehreren Tagen lange, farblose Nadeln der freien Isochinolinbase aus.

Zur Analyse Trocknen bei 100° i. V.

5,185 mg Subst.: 10,340 mg CO_2, 2,130 mg H_2O. — 2,224, 5,260 mg Subst.: 0,178 (21°, 757 mm), 0,436 (24°, 752 mm) ccm N.

$C_{27}H_{26}O_{12}N_4$	Ber.	C 54,16	H 4,38	N 9,36
	Gef.	„ 54,39	„ 4,60	„ 9,26, 9,43

Dimethylsulfatverbindung der Isochinolinbase

Man dampft eine benzolische Lösung von 0,5 g Isochinolinbase und 0,2 g neutralem Dimethylsulfat auf dem Wasserbad ein. Es scheidet sich ein fast farbloses Öl aus, das bald zu Nädelchen erstarrt. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert: farblose Krystalle vom Schmp. 225—227°. Es empfiehlt sich, kleine Kryställchen der Dimethylsulfatverbindung zum Animpfen der alkoholischen Lösung aufzubewahren. Zur Analyse Trocknen bei 80° i. V.

14,537 mg Subst.: 7,240 mg $BaSO_4$.

$C_{23}H_{29}O_9SN$	Ber. S 6,47	Gef. S 6,84

Jodmethylat der Isochinolinbase

Man löst die Dimethylsulfatverbindung unter Erwärmen in wenig Wasser und fällt aus der Lösung das Jodmethylat mit überschüssiger, wäßriger Jodkaliumlösung als milchige Trübung aus, die schnell krystallinisch wird. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert: blaßgelbe, feine Nädelchen, die bei 226—227° unter Zersetzung schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren Jodmethylat der methylierten Isochinolinbase aus Hämatoxylin (Schmp. 227—228°) liegt bei 212—215°. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 80°.

4,826 mg Subst.: 9,145 mg CO_2, 2,190 mg H_2O. — 12,759 mg Subst. 5,920 mg AgJ.

$C_{22}H_{26}O_5NJ$	Ber.	C 51,65	H 5,13	J 24,83
	Gef.	„ 51,68	„ 5,08	„ 25,08

Die Luminescenz (Fluorescenz) der Riechstoffe im filtrierten ultravioletten Licht

Von **Arno Müller**

(Eingegangen am 20. November 1939)

Kurz nach dem Erscheinen der Hanauer Analysen-Quarzlampe hat A. Müller[1]) in Gemeinschaft mit der Direktion der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft die Verwendbarkeit dieser Lampe zur Reinheitsprüfung synthetischer Riechstoffe geprüft.

Es wurde gezeigt, daß die ermittelten Luminescenzen (Fluorescenzen) von einer Anzahl untersuchter Riechstoffe zu wenig verschieden voneinander sind, als daß sie allgemein als Charakteristikum für Qualitätsuntersuchungen erfolgreich ausgewertet werden könnten.

Die Untersuchungen wurden an einem größeren Versuchsmaterial fortgesetzt, weil inzwischen einige Autoren Resultate erhielten, die zur erweiterten Anwendung der Methode ermutigten.

Es mögen zunächst die Untersuchungen nach Stoffklassen geordnet folgen (vgl. nachstehende Tabellen auf S. 210—214).

Von 252 Riechstoffen zeigen 160 (etwa 63 %) eine mehr oder weniger violette Luminescenz, 37 (etwa 15 %) eine leuchtend violette, 13 (etwa 5 %) eine leuchtend weißblaue, 22 (etwa 9 %) eine schwach grünliche, 10 (etwa 4 %) eine leuchtend weißgrüne und 10 (etwa 4 %) eine leuchtend gelbgrüne Farbe unter dem Einfluß des filtrierten (Nickeloxyd-Filter) ultravioletten Lichtes.

Die Häufigkeit der Verteilung der verschiedenen Luminescenzen bei den einzelnen Gruppen ergibt sich auch aus folgender Gegenüberstellung (vgl. Tabelle auf S. 215).

[1]) Vgl. das Schrifttum am Schluß des Aufsatzes.

Alkohole

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder blau (weißlich)	Leuchtend violett	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich	Leuchtend weißgrün	Leuchtend gelbgrün
Benzylalkohol Borneol (Kryst. u. Lösg.) Citronellol i-, d- u. l Cuminalkohol Diäthylbenzylcarbinol (getr.) Dihydrocarveol (getr.) Dihydrocitronellol Geraniol 98—99 % „ 90—92 % Hexylalkohol Hydratropalkohol Hydroxycitronellol Menthol, synth. rekryst. Methylcinnamylidencarbinol Methylphenylcarbinol Nerol Octylalkohol, sek. Phenyläthylalkohol, rein (Gallicol) Phenyläthylalkohol, gewöhnlich Terpineol d- u. l Toluylalkohol (para, Kryst. u. Lösg.)	Anisalkohol (Lösg. getr.) Farnesol Fenchylalkoh. (getr.) Menthol, jap.	Alkohol C_{10} (rotviolett) (Handelsware) Cetylalkohol (Kryst.) Methylheptenol Santalol (blauviol., getr.)	Elemol Santalol (getr.)	Phenylbutanol	Flüssiger Sesquiterpenalkohol aus Citronellöl (d_{15} : 0,965 α_D : −10°) Nerolidol (z. getr., grünl.-weiß) Methyl-äthylbenzyl-carbinol (z. st. getr.)	Dimethylbenzylcarbinol (Oberfläche) z. getr. Vetivenol aus Java-Vetyveröl

getr. = getrübt, z. getr. = ziemlich getrübt, z. st. getr. = ziemlich stark getrübt,
Lösg. = alkoholische Lösungen in Alkohol

Terpineol d- u. l
Toluylalkohol (para,

getr. = getrübt, z. getr. = ziemlich getrübt, z. st. getr. = ziemlich stark getrübt,

Aldehyde

Aldehyd C_9 „ C_{10} „ C_{10} (älter, getr.) „ C_{11} (Undecyl-) „ C_{11} (Undecylen-, getr.) Aldehyd C_{12} „ C_{12} (älter, violetter u. getr.) Aldehyd C_{12} (iso) Äthyl-vanillin (Kryst.) α-Amylzimtaldehyd Anisaldehyd (ortho, Kryst. u. Lösg. in Alkohol) Anisaldehyd (para-, aus Anethol) Benzaldehyd Citral Citronellal Hydratropaldehyd Hydroxycitronellal, frisch Para-Methylphenylacetaldehyd, frisch Phenylacetaldehyd, frisch Phenylpropylaldehyd, frisch Vanillin (aus Nelkenöl oder Guajakol)	Hydroxycitronellal (etwas älter, getr.) Para-Methylphenylacetaldeh. (älter, getr.) Phenylacetaldehyd (etwas älter, getr.)	Aldehyd C_{13} (Kryst., Lösg. (rötl. violett) Para-Methylphenylacetaldeh. polymeris. (Krystalle) Phenylacetaldehyd polymeris. (Krystalle)	p-Isopropyl-α-Methylhydrozimtaldehyd (grünl. Stich)	Anisaldehyd (para) (aus para-Kresolmethyläther) Dihydrocitronellal Zimtaldehyd (viol. Stich)	Hydroxycitronellal-Rückstände	Salicylaldehyd

Ketone

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder blau (weißl.)	Schwach grünl.	Leuchtend gelbgrün
Acetophenon Äthylamylketon Benzophenon (Kryst. u. Lösung) Benzylidenaceton (Kryst. u. Lösung) Benzylaceton Cuminaceton Jonon (α-β-extra, u. Methyl-) Methoxyacetophenon (para) (Kryst. u. Lsg.) Methyl-naphthylketon (β) (Kryst. u. Lsg.)	Methylnonylketon (getr.) Menthon	Äthyl-acetophenon (para) Methyl-acetophenon (para) Isopropyl-acetophenon (para)	Diacetyl (besonders in alkoh. Lösung)

Ester

Schwach violett oder blau

Amyl-acetat
„ -cinnamat
„ octylat
Anisyl-acetat
Äthyl-benzoat
„ -isobutyrat
„ -heptincarbonat
„ -hexyl-carbinyl-acetat
„ -octincarbonat
„ -pelargonat
Benzyl-acetat
„ -benzoat
„ -butyrat
Cinnamyl-acetat
Citronellyl-acetat
„ -butyrat
Cyclo-geranylacetat
Cyclo-hexanol-phenyl-acetat
„ -hexanol-valeria-nat
Decahydro-naphthyl-acetat
Diäthyl-phthalat
Dihydro-citronellyl-acetat
Dimethyl-benzylcarbi-nylacetat
Geranyl-acetat
„ -butyrat
Hydratropalkohol-acetat
Isobornyl-acetat
Isobutyl-benzoat
„ -phenylacetat
Isopulegol-acetat
Linalyl-acetat 98/99 %
Menthyl-acetat
Methyl-benzoat
„ -citronellat
„ -decincarbonat
„ -octincarbonat (schw. grünl.)
„ phenylcarbinol-acetat
Nonyl-isobutyrat
Octyl-acetat
Phenyläthyl-acetat
„ -butyrat
„ -formiat
„ -isobutyrat
Phenyl-glykoldiacetat
Trichlormethyl-phenyl-carbinolacetat (Lösg. in Alkohol)

Lebhafter violett oder blau

Äthyl-hepticarbonat (getr.)
Äthyl-piperonylat
Amyl-propionat
Benzyl-formiat (getr.)
Bornyl-acetat, kryst.
Butyl-benzoat (getr.)
Citronellyl-formiat
„ -isobutyrat
Decyl-acetat
Fenchyl-acetat (getr.)
Isobutyl-cinnamat (getr.)
Isoeugenol-acetat (Krystalle, Lösung abgeschwächt u. getr.)
Lauryl-acetat
Linalyl-propionat (getr.)
Methyl-anisat (Lösung in Alkohol
Methyl-heptincarbonat (getr.)
„ -phenylcarbinol isobutyrat
Paracresyl-acetat
Phenyläthyl-propionat (getr.)
Phenylpropyl-acetat
Terpenyl-acetat (getr.)
„ -isobutyrat (getr.)
„ propionat (getr.)

Leuchtend violett

Äthyl-cinnamat (getr.)
„ -hydrocinnamat
Amyl-salicylat
Benzyl-cinnamat, Kryst.
„ -salicylat
Butyl-salicylat
Isobutyl-salicylat
Heptyl-acetat (weißl. st. getr.)
Linalyl-anthranilat
Methyl-anthranilat
Methyl-anthranilsäure Methylester
„ -phenylacetat
Paracresyl-phenylacet.
Phenyläthyl-anthranilat (Kr. weißl. rotviol.)
Phenyläthyl-cinnamat (Kryst.)
Phenyläthyl-phenylacetat (Kryst.)
Phenyläthyl-valerianat

Leuchtend weißblau

Isoeugenol-acetat, Kryst.
Menthyl-salicylat
Phenyläthyl-salicyl.
„ -benzoat (st. getr.)
Methyl-cinnamat (Kryst. hell weiß, Lös. schw. violett getr.)
Methyl-phenylglyzidsäure-Äthylester („Aldehyd C_{16}“) (Oberfläche!)

Schwach grünlich

Äthyl-propionat
Benzyl-prop. (getr.)
Citronellyl-propionat (getr.)
Geranyl-acetat 90/92 %
Geranyl-propionat (getr.)
Butyl-phenylacetat (mehr schw. violett)
Cedryl-formiat, getr.

Leucht. weißgrün

Benzyl-phenyl-acetat
Linalyl-cinnamat (Oberfl. st. getr.)
Elemol-acetat (st. getr.)
Gayol-acetat (mehr viol. grün, st. getr.)

Leucht. gelbgrün

Äthyl-anisat
Cinnamyl-cinnamat flüssig (Oberfläche)
Vetivenyl-acetat (Aus Vetyveröl, (Java)

Äther

zitronensäure-Äthylester („Aldehyd C_{16}") (Oberfläche!)

Äther

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder weißblau	Leuchtend viol. oder blau	Leuchtend weißblau	Leuchtend weißgrün	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich
Anethol Benzyläther Diphenylmethan Eucalyptol Hydrochinon-dimethyläther	Diphenyläther Isoeugenol-methyläther (getr.)	β-Naphthol-methyläther	Diphenylen-oxyd	β-Naphthol-äthyläther (Bromelia)	Iso-Safrol (an der Oberfläche getr.)	Safrol (gelbgrünl.) Para-Kresol-methyläther (grünl.-viol.)

Acetale

Schwach violett oder blau:	Phenylacetaldehyd-diäthylacetal „ -dimethylacetal	Hydroxycitronellal-dimethylacetal Undezylaldehyd-diäthylacetal	Undezylenaldehyd-diäthylacetal

Lactone

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder blau (weißl.)	Leuchtend violett	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich	Leuchtend weißgrün	Leuchtend gelbgrün
γ-Undekalactone („Aldehyd C_{14}") Nonyl-lacton („Aldehyd C_{18}")	Exaltolid	Cumarin (Kryst.) (veilchenblau) 4-Methyl-cumarin (Kryst.) (schwächer als Cumarin) 6-Methylcumarin β-Methylumbelliferonäther 4-Methox-7-äthoxy-cumarin (Kryst. u. Lösung)	—	—	—	—

Phenole

—	Thymol (Kryst.)	Iso-Eugenol (rotviol. getr.)	—	—	—	Eugenol

N-Verbindungen

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder blau (weißl.)	Leuchtend violett	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich	Leuchtend weißgrün	Leuchtend gelbgrün
Isobutyl-chinolin Nitrobenzol α-Picolin	Chinolin (getr.) Collidin (getr.) 2,4-Dimetylpyrid. 2,6- „ Lepidin	Indol Naphthochinolin (Kryst.)	Pseudo-butyl-chinolin (getr.) Skatol	Chinaldin 7-Methyl-chinolin Xylol - Ambrett- u. Keton-Moschus (braun, schw. grünl.)	Pyridin (?)	

Kohlenwasserstoffe

Diphenylmethan	Limonen-d aus Orangenöl	Diphenyläthan (kryst. violettrot) Diphenyl Sesquiterpen aus Citronellöl (d_{15}: 0,885, α_D: -12^0, n_D^{20}: 1,4910)	—	Sesquiterpen aus Citronellöl (d_{15}: 0,9330, α_D: $+40^0$, n_D^{20}: 1,5100)	—	Ditolyl-methan

Säuren

Benzoesäure in Alkohol Bernsteinsäure in Alkohol Phenylessigsäure in Alkohol	—	Myristinsäure (Kryst. u. Lösung) o-Hydrocumars. Zimtsäure, rein „ , techn. (mehr gelbl.)	Benzoesäure (Kryst.) Bernsteinsäure (Kryst.)	—	—	—

Halogenverbindungen

Trichlormethyl-phenylcarbinol-acetat	—	—	—	—	1^2-Bromstyrol	—

Luminescenzen

Anzahl der Produkte	Gruppe	Violett oder blau	Leuchtend violett	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich	Leuchtend weißgrün	Leuchtend gelbgrün
40	Alkohole	28	4	2	1	3	2
26	Aldehyde	19	1	2	3	—	1
18	Ketone	14	—	—	3	—	1
105	Ester	68	17	6	7	4	3
14	Äther	8	1	1	2	1	1
5	Acetale	5	—	—	—	—	—
8	Lactone	3	5	—	—	—	—
3	Phenole	1	1	—	—	—	1
18	N-Verbindungen . .	8	2	2	5	1	—
7	Kohlenwasserstoffe .	2	3	—	1	—	1
6	Säuren	3	3	—	—	—	—
2	Halogenverbindungen	1	—	—	—	1	—

Es mögen nunmehr die Riechstoffe mit ausgeprägter Luminescenz kurz besprochen werden.

Alkohole: Im allgemeinen ließ der größte Teil der aliphatischen und aromatischen Alkohole eine sehr schwache violette oder blaue Luminescenz erkennen. Die beobachtete unerwartet leuchtend violette Luminescenz des Dezylalkohols ist auffallend und beruht sicher noch auf einer Verunreinigung. — Auch der krystallisierte Cetylalkohol besaß eine leuchtend violette Luminescenz, die in alkoholischer Lösung nicht ausgelöscht wurde. Dagegen scheint eine verstärkte Luminescenz bei gewissen aromatischen tertiären Carbinolen und vor allem aber bei Sesquiterpenalkoholen charakteristisch zu sein.

Aldehyde: Von 24 untersuchten Aldehyden zeigen nur sechs eine auffallend starke Luminescenz. Möglicherweise enthalten diese noch geringe Mengen Polymerisations-Produkte, deren Vorhandensein — wie am Phenylacetaldehyd und Homologen erkenntlich ist — durch eine verstärkte und besonders getrübte Luminescenz angezeigt werden.

Ketone: Die untersuchten Produkte besaßen eine kaum oder höchstens schwach wahrnehmbare Luminescenz. Dies steht im Einklang mit der diminofloren Wirkung der CO-Gruppe. Lediglich eine Ausnahme machte das Diacetyl.

Ester: Bei der verhältnismäßig großen Anzahl der untersuchten Verbindungen war die Ausbeute an stark leuchtenden Estern sehr bescheiden. Hauptsächlich war auch bei dieser Gruppe die mehr oder weniger starke violette bzw. blaue Luminescenzfarbe vertreten. Naturgemäß war die Luminescenz stark abhängig von derjenigen des Säure- oder Alkoholanteiles. So leuchteten sehr stark besonders alle Cinnamate, Anthranilate und Salicylate.

Äther: Von den Äthern waren es besonders der β-Naphthol-methyläther, der sich vom Äthyläther des β-Naphthols durch seine verschiedene Luminescenz unterschied. Prachtvoll lumineszierte auch das Diphenylenoxyd, während Diphenyloxyd nur eine unvergleichlich geringere Intensität des Leuchtens wahrnehmen ließ.

Deutlich verschieden waren ferner Safrol und Isosafrol (vgl. hierzu auch die Verschiedenheit von Eugenol und Isoeugenol). Iso-Eugenol-Methyl-äther war in der Intensität der Luminescenz bedeutend stärker als der Eugenol-Methyläther.

Die Acetale waren praktisch ohne Luminescenz. Von den Lactonen besaßen nur die Cumarine[2]) die Eigenschaft, stark zu lumineszieren.

Bei den Phenolen ist das verschiedene Verhalten von Eugenol und Iso-Eugenol zu vermerken.

Unter den Kohlenwasserstoffen fanden sich einige Vertreter, die prächtig lumineszierten. Auffallend ist der Unterschied zwischen Diphenylmethan uud Diphenyläthan. Hingewiesen sei auch auf die starke Luminescenz der Sesquiterpene.

Die Säuren verhalten sich zum Teil verschieden. Die an sich deutliche Luminescenz bei einigen Individuen verliert sich indes in alkoholischer Lösung.

Bei den N-Verbindungen bildete eine Ausnahme nur das Naphthochinolin, das Pseudo-butyl-chinolin, Indol und Skatol und merkwürdigerweise auch das Pyridin*). Die auslöschende Wirkung der NO_2-Gruppe wird bei den Nitro-Moschussorten erkenntlich.

*) „Chem. reines" Produkt der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg.

Von Halogenverbindungen wurde nur das Bromstyrol (gewöhnliches Bromstyrol des Handels) und das Trichlormethyl-phenylcarbinol-acetat untersucht. Nur das erstere besaß eine leuchtend grünliche Luminescenz.

Wenn man berücksichtigt, daß die Mehrzahl der untersuchten Riechstoffe entweder praktisch gar keine oder eine violette bzw. blaue Luminescenz zeigen und sich nur durch die Intensität ihrer Strahlung unterscheiden, so beweisen die Untersuchungen erneut die Unzulänglichkeit der Methode. Die Luminescenzen sind zu wenig charakteristisch und die gleichen Farben finden sich zu oft in chemisch ganz verschiedenen Riechstoffklassen.

Es soll nicht verneint werden, daß in dem einen oder anderen Fall ein brauchbares Resultat erzielt werden kann. In solchen Fällen dürfte aber eine noch größere Kritik am Platze sein als wie bei den chemischen Farbreaktionen[3]), deren Beweiskraft selten allein zur Beurteilung eines Duftstoffes auf Reinheit ausreicht.

Schrifttum

1. A. Müller, Über Fluorescenz und einige Versuche mit der Analysenquarzlampe, Riechstoffind. u. Kosmet. **2**, 139—141 (1927).

A. Müller, Zur Prüfung ätherischer Öle mit der Analysenquarzlampe, Riechstoffind. u. Kosmet. **3**, 29 (1928).

Schimmel u. Co., Berichte von Schimmel & Co. **1928**, 153.

R. Mellet u. M. A. Bischoff, Pharmac. Acta Helvetiae **4**, 135 (1929); C. **1929**, II, 2804.

C. P. Wimmer, Ultraviolette Strahlen und ätherische Öle, Amer. Perfumer essent. Oil Rev. **24**, 101 (1929); C. **1929**, II, 942.

E. Ekman u. A. Samyschlayewa, Über die Frage der Anwendung der analytischen Quarzlampe bei der Untersuchung von Riechstoffen, Riechstoffind. u. Kosmet. **5**, 164, 182, 196 (1930).

Dieselben, Über die Frage der Anwendung der analytischen Quarzlampe bei der Untersuchung von ätherischen Ölen, Riechstoffind. u. Kosmet. **6**, 140 (1931).

C. P. Wimmer u. M. Kennedy, Americ. Perfumer essent. Oil Rev. **25**, 77 (1930); C. **1930**, II, 830.

R. Escourrou, Chim. et Ind. **24**, 779 (1930); Schimmels Ber. **1931**, 121.

F. Grégoire, Physiko-chemische u. physiologische Studie der aromatischen destillierten Essenzen, Paris, Verlag Le François 1930.

Derselbe u. J. Ripert, Die Fluorescenz der Orangenblütenwässer, Bull. Sci. pharmacol. **38**, 209 (1931); C. **1931**, II, 1208.

G. Mezzadroli u. E. Vareton, Analyse im Woodschen Licht von natürlichen und künstlichen Essenzen usw., Riv. Ital. Essenze, Profumi Piante officin **13**, 331 (1931); **C. 1932**, I, 1013.

E. Ekman u. A. Samyschlayewa, Bestimmung der Zumischung in krystallinischen Riechstoffen mit der Analysenquarzlampe, Riechstoffindustrie **8**, 221 (1933).

P. Müller, Eine einfache und billige Art der Ultraviolettprüfung in der Parfümerie, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (2) **15**, 11 (1933); **C. 1933**, I, 2009.

P. W. Danckwortt, Luminescenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, Leipzig 1934, Akademische Verlagsgesellschaft, S. 32.

2. E. Bayle, R. Fabre u. H. George, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 89; C. **1925**, I, 1565; Ann. Méd. lég. **5**, 11 (1925); C. **1926**, I, 21; J. Pharmac. et Chim. (8) **1**, 248; C. **1925**, II, 9.

3. A. Müller, J. prakt. Chem. [2] **151**, 234 (1938).

La Plaine-Genf (Schweiz), Wissenschaftliches Laboratorium der Allondon-Werke A.-G.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Oxydation der Ketone mit Perhydrol

[Enium, XXXV[1])]

Von **W. Dilthey, Maryke Inckel** und **Horst Stephan**

(Eingegangen am 21. November 1939)

Die vorliegenden Oxydationsversuche an Ketonen wurden im Anschluß an eine Untersuchung von W. Dilthey, F. Quint und H. Dierichs[2]) vorgenommen, die gezeigt hatten, daß Carbeniumsalze jeder Art besonders leicht und glatt mit Perhydrol oxydiert werden können. Ketone liefern ebenfalls mit Säuren Carbeniumsalze. Diese Carbeniumsalze sind aber relativ unbeständig, so daß es einer mehr oder weniger erhöhten Säurekonzentration bedarf, um sie in der Lösung, in der sie oxydiert werden sollen, zu erhalten. Nach diesen Gesichtspunkten muß nun das aus konz. Schwefelsäure, Perhydrol und Acetanhydrid bestehende Oxydationsgemisch angesetzt werden. In manchen Fällen bietet die Halochromie des zu oxydierenden Ketons den Anhaltspunkt für die erforderliche Säurestärke.

Als erstes Untersuchungsobjekt wurde Menthon gewählt, weil über seine Oxydation bereits eingehende Untersuchungen, besonders von A. v. Baeyer und V. Villiger[3]), vorlagen und man hier am ehesten einen eventuellen Unterschied in den Oxydationsprodukten erkennen konnte. Es zeigte sich jedoch, daß gar kein wesentlicher Unterschied auftrat, da man im Ganzen dieselben Stoffe erhielt, in erster Linie also 2,6-Dimethyl-3-oxy-octansäure, deren Ester, Lactone und weitere Oxydationsprodukte wie 2,6-Dimethyl-3-oxo-octansäure, ferner β-Methyladipinsäure, Isobuttersäure usw.

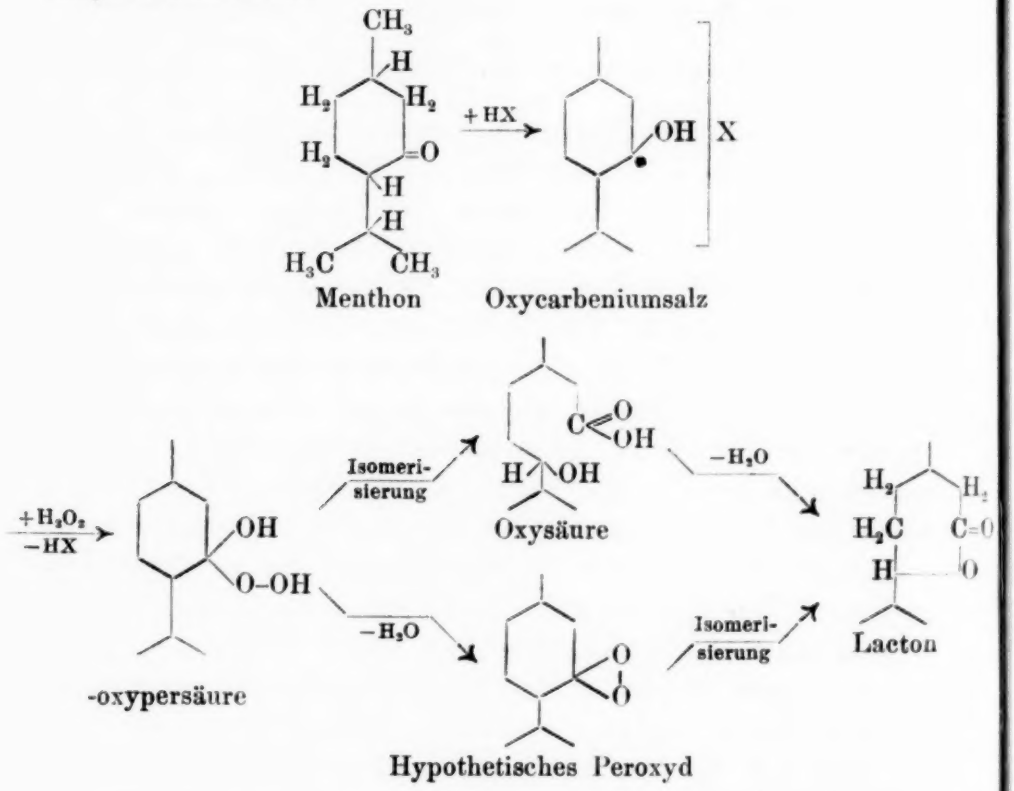
---

[1]) XXXIV. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **152**, 113 (1939).

[2]) J. prakt. Chem. [2] **151**, 25, (1938).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3619 (1899).

Zur Aufklärung des Oxydationsverlaufs schien ein derartiges Gemisch zunächst wenig geeignet. Bedenkt man jedoch, daß alle diese Stoffe eng verwandt sind und ihr Auftreten ein und demselben Reaktionsmechanismus zuzuschreiben ist, ist es klar, daß dieser in einer oxydativen Aufspaltung des isocyclischen Sechsringes bestehen muß. Es erhebt sich nur die Frage, ob ein primäres Oxydationsprodukt des Menthons mit Perhydrol, also ein Hydroperoxyd, oder ein Peroxyd der Ringspaltung voraufgeht. Angenommen wurde für Menthon folgendes Oxydationsschema:

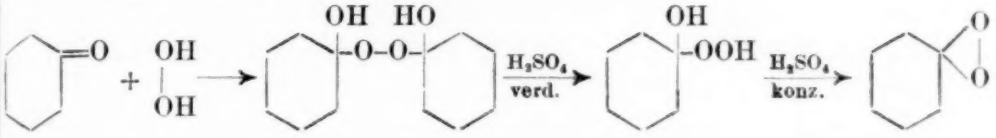


Mit dieser Frage haben sich außer v. Baeyer und Villiger unter anderen auch L. Ruzicka und M. Stoll[1]) bei ihren Arbeiten über die Einwirkungsprodukte von Sulfomonopersäure auf vielringgliedrige Ketone befaßt. Beim Exalton (Cyclopentadekanon) fanden sie z. B. ein festes polymeres Peroxyd, dessen Polymerisationsgrad nicht bestimmt wurde, das aber bei der Zersetzung sowohl durch Erhitzen als auch durch

[1]) Helv. chim. Acta **11**, 1159 (1928).

Schwefelsäure Exalton zurückgab. Eingehend untersuchten M. Stoll und W. Scherrer[1]) dann die Einwirkung von Perhydrol auf Exalton und besonders Cyclohexanon. Bei ersterem wurden der Einwirkung von Sulfomonopersäure analoge Produkte erhalten.

Cyclohexanon gab mehrere Oxydationsprodukte, deren Bildung sie folgendermaßen formulierten:



Den entstehenden festen Stoff (Schmp. 131—133°) mit explosiven Eigenschaften bezeichneten sie ohne Molekulargewichtsbestimmung als das gesuchte Cyclohexanonmonoperoxyd. Es wäre dies der erste Vertreter seiner Art an Ketonen gewesen, der den Einwirkungsprodukten von Ozon auf Aldehyde von C. Harries und R. Koetschau[2]) analog wäre, die als monomere Peroxyde von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $R–CHO_2$ (oder $R–CHO_3$) angesprochen wurden, und die leicht in die entsprechende Säure R–COOH übergehen. Scholl und Scherrer versuchten aber an den Exaltonperoxyden vergeblich sie in Oxycarbonsäure zu verwandeln. Diese gaben vielmehr bei Erhitzen oder mit Säuren sehr leicht das Ausgangsketon (Exalton) zurück, zeigten somit Eigenschaften, die dimeren Ketonperoxyden zukommen, die, soweit man sehen kann, ohne Ausnahme[3]) bei derartigen Zersetzungsversuchen in Keton und Perhydrol zerfallen.

Zur Klärung wurde die Oxydation am Cyclohexanon neu studiert. Man erwartete mit unserem Oxydationsgemisch in glatter Reaktion zur Oxycapronsäure zu kommen. Überraschenderweise schied sich jedoch bei diesen Versuchen in nicht unbeträchtlicher Mengen ein farbloser fester Stoff aus, der an seinen explosiven Eigenschaften als ein Peroxyd er-

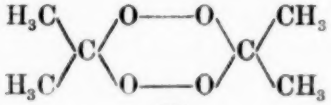
[1]) Helv. chim. Acta **13**, 142 (1930).

[2]) Liebigs Ann. Chem. **374**, 321 (1910). Vergl. hierzu A. Rieche und R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1935 (1939). Diese Mitteilung wurde uns erst nach Niederschrift vorliegender Abhandlung bekannt.

[3]) v. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 863 (1900), auch er konnte das dimere Methylcyclohexanon-peroxyd nicht in Lacton überführen.

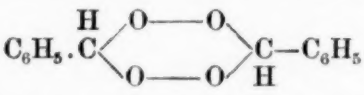
kannt wurde. Daneben entstand die polymere ω-Oxycapronsäure[1]). Dieses Peroxyd schmolz bei 132—133° und erwies sich als identisch mit dem von Stoll und Scherrer beschriebenen Produkt. Da man durch zweckmäßige Änderung des Oxydationsgemisches seine Ausbeute bis zu 45% des angewandten Ketons steigern konnte, ist dieses Peroxyd ein leicht zugängliches Präparat geworden. Die nähere Untersuchung ergab folgendes. Das Peroxyd ist relativ beständig. Es kann z. B. ohne Gefahr einer Verbrennungsanalyse unterworfen werden, explodiert aber auf Schlag; mit Schwefelsäure erhitzt liefert es Keton und Perhydrol. Eine Überführung in Oxy-capronsäure gelang nicht. Eine Mol.-Gew.-Bestimmung erwies die Unhaltbarkeit der Stollschen Formulierung, da sich das doppelte Mol.-Gew. ergab. Dem Peroxyd dürfte daher die Formel (I) zukommen, womit es in die Reihe der bereits bekannten Peroxyde käme, die von A. v. Baeyer und V. Villiger[2]) beschrieben wurden wie z. B. dimeres Acetonsuperoxyd (B), das aus Aceton mittels Sulfomonopersäure in guter Ausbeute erhalten wird und den Schmp. 131—133° besitzt.

(I)



(B)

Von Aldehyden ist es Benzaldehyd, der besonders leicht und in guter Ausbeute mit Sulfomonopersäure und auch nach unserem Verfahren ein bimolekulares Peroxyd[3]) (C) liefert.



(C) Schmp. 201—202°

Das bimolekulare Peroxyd des Acetons (B), ist aber nicht das einzige Peroxyd dieses Ketons. Bereits im Jahre 1895 hat R. Wolfenstein[4]) durch Einwirkung von Wasserstoff-

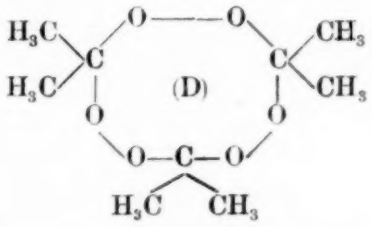
[1]) Vgl. F. I. van Natta, I. W. Hill u. W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. **56**, 455 (1934), sowie R. Robertson u. Hart-Smith, J. chem. Soc. London **1937**, 371, die bei der Oxydation des Cyclohexanons mit Sulfomonopersäure nur bei einigen ihrer Versuche das feste Peroxyd in sehr geringer Menge beobachten konnten.

[2]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 863 (1900).

[3]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2484 (1900).

[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2267 (1895).

superoxyd auf Aceton ein Peroxyd erhalten, welches bei 97° schmolz aber trimolekular war. Es wurde ihm die Formel (D) beigelegt.



Direkte Beziehungen zwischen diesem Peroxyd (97°) und dem von v. Baeyer erhaltenen nur bimolekularen, aber höherschmelzenden (133°), wurden nicht beobachtet.

Außer dem obengenannten Peroxyd des Cyclohexanons wurden die Peroxyde folgender Ketone nach vorliegendem Verfahren erhalten.

4-Methyl-cyclohexanon,	dimeres	Peroxyd,	Schmp.	71—72°
2-Methyl-cyclohexanon,	„	„	„	106—107°
Cyclopentanon, ...	„	„	„	105°
„ „	trimeres	„	„	166—168°
Aceton, ...	dimeres	„	„	131—133°
Benzylaceton, ...	„	„	„	102—104°
Di-n-propylketon, . . .	„	„	„	47—48°
Acetophenon, ...	„	„[1])	„	185—186°

Flüssige Peroxyde konnten bei der Oxydation von Methyl-äthyl-keton, Di-äthylketon, Methyl-propylketon und Di-isobutylketon beobachtet werden. Alle diese Peroxyde waren mehr oder weniger explosiv. Mesityloxyd ergab nach unserem Verfahren kein Peroxyd[2]).

Der Reaktionsmechanismus der Oxydation der cyclischen Ketone

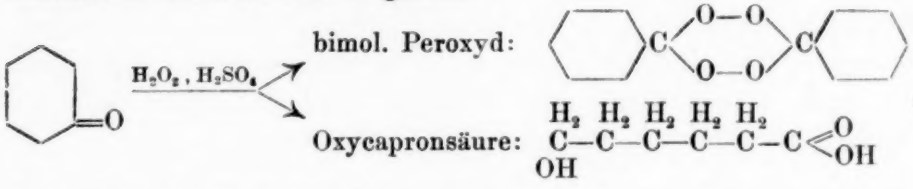
Die Tatsache, daß es uns gelang bei der Oxydation des Cyclohexanons als Nebenprodukt das Peroxyd $(C_6H_{10}O_2)_2$ zu

[1]) Vgl. C. Harries, Liebigs Ann. Chem. **390**, 265 (1912).

[2]) Zur Vervollständigung der Literatur derartiger Peroxyde sei verwiesen auf A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931, S. 82ff., wo auch auf S. 88 das Mesityloxydperoxyd behandelt ist, sowie von demselben Verfasser „Die Bedeutung der org. Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik." Ahrens Sammlung 1936.

erhalten, ließ die Frage entstehen, ob dieses Peroxyd als Zwischenprodukt auf dem Wege zur Oxycapronsäure anzusehen sei. Zunächst schien dies der Fall zu sein, denn je größer die Ausbeute an Oxycapronsäure war desto geringer schien die zu beobachtende Menge an Peroxyd zu sein, das bei manchen Versuchen überhaupt ausblieb[1]). Bei der Oxydation des iso- und des l-Methons war nie ein Peroxyd beobachtet worden und auch, als unter Benutzung der Erfahrungen beim Cyclohexanon zielbewußt nach ihm gesucht wurde, konnte es nicht aufgefunden werden. Dies bedeutete natürlich nicht, daß es überhaupt nicht Zwischenprodukt sein könnte, da man seine Zerfallsgeschwindigkeit als besonders groß annehmen konnte.

Da nun das Peroxyd des Cyclohexanons auch in größerer Menge eine leicht zugängliche Substanz geworden ist, konnten seine Zersetzungsprodukte studiert werden. Es ergab sich, daß es nicht, wenigstens nicht in bemerkbarer Menge, in Oxycapronsäure überging. Da die gleichen Erfahrungen auch bei den anderen Peroxyden vorlagen oder gemacht wurden, darf man ruhig sagen: „Diese Peroxyde sind nicht als Zwischenprodukte bei der aufspaltenden Oxydation der cyclischen Ketone mit H_2O_2 anzusehen". Das Oxydationsschema des Cyclohexanons ist also das folgende:



das heißt ein Teil des Ketons oxydiert sich zu Oxycapronsäure, ein anderer zu biomolekularem Peroxyd.

Hieraus wird ohne weiteres die Abhängigkeit der Ausbeute an Oxycapronsäure von der Menge anfallenden Peroxyds klar. Je mehr Peroxyd desto weniger Spaltsäure.

Klar wird aber auch, daß es ein erstes Angriffsprodukt von H_2O_2 auf Cyclohexanon geben muß, daß sich sowohl in bimolekulares Peroxyd als auch in Oxycapronsäure verwandeln kann.

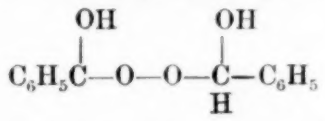
---

[1]) Vgl. R. Robertson u. L. Hart-Smith, J. Chem. Soc. London **1937**, 371—374.

Der Verlauf der Oxydation einer Carbonylverbindung mit Perhydrol und die Eigenschaften der höhermolekularen Peroxyde

Es ist möglich und zweckmäßig, die Diskussion über die Oxydation der Carbonylverbindungen über den Rahmen der Oxydation cyclischer Ketone (Cyclohexanon, l-Menthon usw.) hinaus auf alle Ketone, also auch offene aliphatische sowie aromatische auszudehnen und auch die Aldehyde einzubeziehen, da die beobachteten Oxydationen weitgehend als gleichlaufend erscheinen und das, was für die eine gilt, auch bei der andern als zutreffend beobachtet werden kann.

Wie schon oben gesagt gelingt es nicht, das bimolekulare Peroxyd des Cyclohexanons in Oxycapronsäure zu verwandeln. Auch die übrigen, di- oder trimolekularen Peroxyde cyclischer Ketone können nicht zu Oxysäuren aufgespalten werden. Mit heißer verd. Schwefelsäure allerdings können die Peroxyde leicht gespalten werden, liefern dann aber sämtlich H_2O_2 und das Ausgangsketon zurück[1]). Die Peroxyde und auch die Hydroperoxyde sind zwar formal Oxydationsprodukte der Carbonylverbindungen, aber praktisch zeigen sie einen so geringen Eingriff des Perhydrols in die Molekel der Carbonylverbindung an, daß sogar das Hydroperoxyd (F) des Benzaldehyds:

(F) 

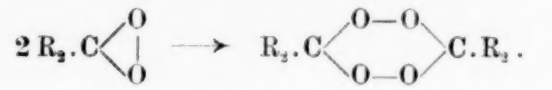
wie sein Entdecker J. U. Nef feststellte, beim Erhitzen keine Spur Benzoesäure gibt, sondern in Benzaldehyd und H_2O_2 zerfällt[2]).

Wie erfolgt nun der erste Eingriff des Perhydrols in die Carbonylverbindung?

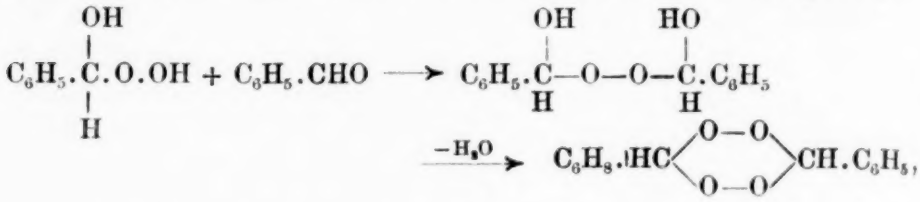
v. Baeyer und Villiger[3]) haben sich bereits Gedanken gemacht, wie die dimolekularen Peroxyde wohl zustande kämen und gemeint, ihrer Bildung müsse wohl diejenige eines monomolekularen Peroxyds vorausgehen:

---

[1]) Gelegentlich mitauftretende Oxyketone stören dieses Bild nicht.
[2]) J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **298**, 292 (1896).
[3]) A. a. O.



Nef formuliert die Bildung des dimolekularen Benzaldehydhydroperoxyds über das monomolekulare Additionsprodukt:



woraus sich dann durch Wasserabspaltung das bimolekulare Peroxyd ergeben würde. Diesen Bildungsverlauf scheinen alle Bearbeiter dieser Peroxyde als wahrscheinlich angesehen zu haben[1]). Nun liegt bei unserem Oxydationsgemisch ein sehr stark saures Medium vor, und auch bei Verwendung von Sulfomonopersäure ist die Säure nicht zu übersehen. Auf der anderen Seite hat Nef bei der Bildung des Benzaldehydhydroperoxyds bewußt wenigstens keine Säure zur Reaktion verwandt. Wolfenstein zunächst auch nicht. Die Handelswaren Aceton und Wasserstoffsuperoxyd lieferten das Peroxyd in relativ recht guter Ausbeute. Als aber beide Stoffe peinlichst von Säure befreit wurden, trat kein Peroxyd mehr auf. Hieraus geht die Notwendigkeit der Gegenwart geringer Mengen Säure klar hervor. Das Beispiel von Nef steht dem nicht im Wege, da zur Bildung des Benzaldehydhydroperoxyds die im Benzaldehyd auftretende Benzoesäure die Rolle der Säure übernehmen könnte. Die Säure muß also in irgendeiner Weise an der Reaktion maßgebend beteiligt sein.

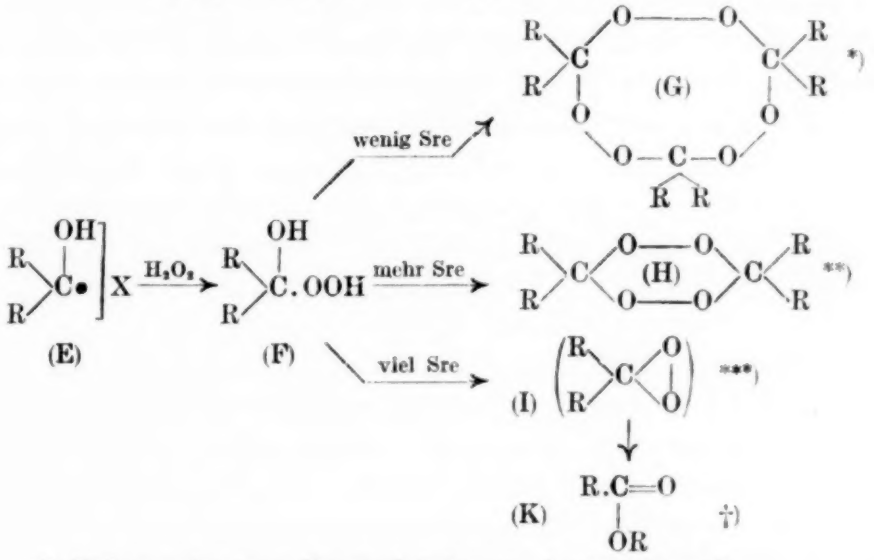
Die vorliegende Untersuchung wurde, wie gesagt, unternommen, als sich herausgestellt hatte, daß Carbeniumsalze aller Art, besonders leicht der Oxydation mit O_2H_2 anheim fallen[2]). Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei bemerkt, daß sich diese Feststellung nur auf die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bezieht, nicht auf Autoxydationen. Carbeniumsalze sind im allgemeinen nicht autoxydabel, sie nehmen also Sauerstoff aus der Luft von selbst nicht auf. Sollte aber der Autoxy-

[1]) Vgl. auch A. Rieche u. R. Meister, a. a. O.
[2]) W. Dilthey, F. Quint u. H. Dierichs, a. a. O.

dation die Bildung von Perhydrol voraufgehen, würden diese Überlegungen zur Deutung derartiger Autoxydationen wieder einsetzen können.

Es wurde angenommen, daß der zu oxydierende Stoff mit der Säure zunächst ein Carbeniumsalz bildet, das dann durch H_2O_2 Perhydrolyse erleidet. Z. B.:

$$R_3C_{\bullet}]X + H_2O_2 \longrightarrow R_3C{-}O{-}OH + HX$$



*) Höher polymeres Peroxyd (trimeres Acetonperoxyd).

**) Dimeres Peroxyd des Acetons, Cyclohexanons, Benzaldehyds usw.

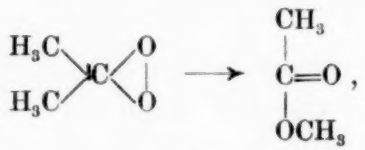
***) Intramol. Wasserabspaltung. Instabiles Peroxyd, stabilisiert sich sofort zum Ester.

†) Z. B. aus Benzophenon sofort Benzoesäurephenylester.

Im Falle der Anwendung eines Ketons würde aus dem Oxycarbeniumsalz (E) das Hydroperoxyd (F) entstehen, welches durch Wasserabspaltung sich weiter verändert. Und zwar scheint diese Wasserabspaltung so zu verlaufen, daß eine ganz geringe Säurekonzentration eine erweiterte intermolekulare Dehydration begünstigt. So entsteht im Wolfensteinschen Versuch das trimere Acetonperoxyd (G), mit Sulfomonopersäure und unserem abgeschwächten Oxydationsgemisch jedoch dimeres Peroxyd (H).

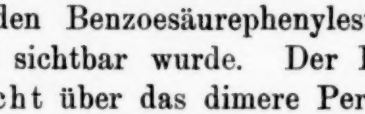
Bei ganz starker Säurekonzentration würde in Fortführung dieses Gedankens auch unter Umständen eine intramolekulare Wasserabspaltung möglich sein. Diese würde zu einem monomolekularen Peroxyd führen müssen.

v. Baeyer und Villiger haben dies beim Aceton formuliert und angenommen



ein solches Peroxyd müsse wohl eine Art Beckmannscher Umlagerung erleiden, und dabei in den Methylester der Essigsäure übergehen können. So würden sich dann die Oxydationsresultate beim Menthon, Cyclohexanon usw. deuten lassen.

Experimentall verwirklichen konnten die Forscher diese Reaktionen an einem einfachen Keton aber nicht. Dies gelang uns. Benzophenon ergab nämlich, als es der Einwirkung unseres starksauren Oxydationsgemisches unterworfen wurde, in quantitativer Ausbeute den Benzoesäurephenylester (K), ohne daß irgendein Peroxyd sichtbar wurde. Der Beweis dafür, daß diese Reaktion nicht über das dimere Peroxyd gelaufen sein kann, würde aber erst vollständig erbracht sein, wenn dieses selbst erhalten und untersucht worden wäre. Dies konnte jedoch zunächst nicht erzielt werden, obwohl keinerlei Grund vorlag an der Existenzfähigkeit polymerer Benzophenonperoxyde zu zweifeln. Bevor an die systematische Untersuchung dieser Frage herangegangen werden konnte, brachte eine Mitteilung von C. S. Marvel und V. E. Nichols[1]) die gewünschte Aufklärung. Die Autoren erhielten auf ganz anderem Wege das bimolekulare Peroxyd des Benzophenons,



das sie als eine sehr beständige Verbindung vom Schmp. 207 und 214° beschreiben. Beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur lieferte dieses Peroxyd keinen Ester, sondern bildete glatt Benzophenon zurück. Damit wäre der Beweis geführt, daß ein dimeres Peroxyd des Benzophenons nicht Zwischenprodukt bei der Bildung des Benzoesäurephenylesters sein kann. Es bleibt nur übrig ein monomolekulares Peroxyd als Zwischenprodukt anzunehmen, das sich aber äußerst rasch zum Ester

[1]) J. Amer. chem. Soc. **60**. 1455; C. **1939**, I, 1551.

isomeriert. Zusammenfassend kann man über die Oxydation eines Ketons in saurer Lösung mit H_2O_2 folgendes sagen: Durch die Säure bildet sich zunächst ein Oxycarbeniumsalz, dieses unterliegt der Perhydrolyse; das Oxyhydroperoxyd ist unbeständig und spaltet leicht Wasser ab. Die Wasserabspaltung führt in schwach saurem Medium zu einem trimeren, in stärker saurem zu einem dimeren und in stark saurer Lösung zu einem ganz unbeständigen monomolekularen Peroxyd, das sich sofort durch Einschieben eines O-Atoms zu Ester stabilisiert. Experimentelle Tatsachen, die gegen diese Auffassung (vgl. das vorher gezeichnete Schema) sprechen, sind bisher nicht bekannt geworden.

Der I. G. Farbenindustrie Werk Höchst, insbesondere Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein und seinen Mitarbeitern sprechen wir für ihr Entgegenkommmen unseren verbindlichsten Dank aus.

Versuchsergebnisse

Peroxyde von Ketonen

Cyclohexanonperoxyd (entsprechend Formel H). In ein Gemisch[1]) aus 50 g Acetanhydrid, 20 g konz. Schwefelsäure (96 %-ig) und 25 g Perhydrol (30%-ig) tropft man bei 15° unter Rühren 20 g Cyclohexanon ein. Ist alles zugegeben, so rührt man noch 2 Stunden unter Eiskühlung, saugt dann ab und wäscht das rein weiße Peroxyd mit 50%-igem Alkohol gründlich aus. Schmp. 128—129°. Ausbeute 9 g. Dies ist die normale Ausbeute.

Bei einem Ansatz von 20 g Cyclohexanon in 20 g Eisessig, die zu einer Mischung von 30 g Perhydrol (30%-ig), 25 g Schwefelsäure (96%-ig) und 25 g Essigsäureanhydrid getropft wurden, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen durfte, erhielt man eine Rohausbeute von 13,2 g Peroxyd. Diese ergaben nach dem Umlösen aus wenig Benzin (40—60°) 9 g reines Peroxyd in glänzenden farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 132—133°, das sind etwa 45 % d. Th.

[1]) Beim Ansetzen derartiger Oxydationsgemische ist wegen Explosionsgefahr Vorsicht geboten.

3,597 g Subst.: 8,33 mg CO_2, 2,83 mg H_2O. — 0,149, 0,254 g Subst.: 17,54, 22,47 g Benzol. — Depr.: 0,202, 0,27°.

$(C_6H_{10}O_2)_2$	Ber.	C 63,2	H 8,75	M. 220
	Gef.	„ 63,16	„ 8,8	„ 214, 217

Dieses Peroxyd ist sehr beständig und detoniert erst auf Schlag. Mit Säuren liefert es Cyclohexanon zurück. Auch beim Erhitzen geht es nicht in Oxycapronsäure über.

Ersetzt man in obiger Vorschrift das Acetanhydrid durch die gleiche Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht in anfangs sehr heftiger Reaktion neben wenig Peroxd in guter Ausbeute polymere ω-Oxycapronsäure. Nach Zusammengeben der Reaktionskomponenten läßt man das Gemisch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen und rührt es dann in Wasser ein. Es scheidet sich ein dickflüssiges Öl von schwach ranzigem Geruch aus, das in Wasser nicht, in wäßrigen Alkalien leicht löslich ist. Läßt man das Öl über der sauren Lösung einige Tage stehen, so erstarrt es langsam zu einer Masse von fettartiger Konsistenz, die sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt und in reinem Zustand farblose, weiche, undeutlich körnige Krystalle bildet. Schmp. 51—53°. Es liegt wohl der schon beschriebene lineare Polyester der ω-Oxycapronsäure vor[1]).

Auf die von den Autoren beschriebene Weise ließ sich aus dem Polyester das wasserlösliche Hydrazid der ω-Oxycapronsäure erhalten, das die angegebenen Eigenschaften zeigte. Schmp. 117°.

27,8 mg Subst.: 4,65 ccm N_2, 19°, 795 mm.

$C_6H_{14}N_2O_2$ Ber. N 19,18 Gef. H 19,45

4-Methylcyclohexanonperoxyd. In das Gemisch aus 50 g Acetanhydrid, 20 g konz. Schwefelsäure und 15 g Perhydrol (30%-ig) läßt man unter Rühren bei 15° 20 g Keton eintropfen, rührt 2 Stunden unter Eiskühlung weiter und gibt dann tropfenweise noch 10 g Perhydrol hinzu. Nach weiteren 2 Stunden ist die zuerst ausgeschiedene zähe Masse krystallin geworden. Ausbeute 7 g. Die Mutterlauge scheidet beim Stehen im Eisschrank kein Peroxyd mehr aus. Mit H_2O fallen sodalösliche

[1]) F. J. van Natta, J. W. Hill u. W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. 56. 455 (1934).

Öle. Das Peroxyd wird zur Reinigung mehrmals aus 90%-iger Essigsäure umkrystallisiert. Schmp. 71—72°.

18,83 mg Subst.: 45,29 mg CO_2, 16,2 mg H_2O[1]). — 156,6 mg Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: 0,192°.

$(C_7H_{12}O_2)_2$	Ber.	C 65,6	H 9,4	M. 256
	Gef.	„ 65,6	„ 9,6	„ 236

Dieses sowie das folgende Peroxyd detonieren auf Schlag.

2-Methylcyclohexanonperoxyd. Verfahren, wie bei 4-Methylcyclohexanon angegeben. Ausbeute nur etwa 1 g. Die Mutterlauge scheidet beim Stehen im Eisschrank kein Peroxyd mehr aus. Mit Wasser fallen sodalösliche Öle. Variationen der Mengenverhältnisse führten zu keiner Verbesserung der Ausbeute. (Ansätze mit der doppelten Menge Acetanhydrid oder Schwefelsäure lieferten kein Peroxyd.) Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, derbe Säulen. Schmp. 106—107° (ohne Zers.).

38,55 mg Subst.: 92,4 mg CO_2, 33,1 mg H_2O. — 128,7 mg Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr. 0,149°.

$(C_7H_{12}O_2)_2$	Ber.	C 65,6	H 9,4	M. 256
	Gef.	„ 65,4	„ 9,6	„ 250

Cyclopentanonperoxyde[2]). Aus einem I. G.-Präparat (nicht über die Bisulfitverbindung gereinigt) wurden zwei verschiedene Peroxyde erhalten. Aus einem Merkschen Präparat, das nur für 2 Versuche ausreichte, wurde nur das niedriger schmelzende Peroxyd erhalten.

Mengenverhältnisse wie bei Cyclohexanon angegeben. Man kühlt gut in Eis und wählt die Tropfenfolge so, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 15° konstant bleibt. Nach 1 Stunde wird abgesaugt. Man erhält etwa 2,5 g des höher schmelzenden Peroxyds. Die Mutterlauge wird in etwa 200 ccm Wasser gegossen. Es scheidet sich etwa 1 g des niedriger schmelzenden Peroxyds aus. Beide Peroxyde verpuffen sehr heftig und sind schlagempfindlich. Zur Reinigung werden sie aus Alkohol umkrystallisiert.

[1]) Die meisten C,H-Bestimmungen dieser Arbeit, die sich im Porzellanschiffchen mit Seesand gefahrlos durchführen ließen, verdanken wir Frl. cand. chem. Gisela Zirfas.

[2]) Auf die Arbeit von N. A. Nilas, S. A. Harris u. P. C. Panagiotakos, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2430 (1939) kann hier nur hingewiesen werden. Anmerkung bei der Korrektur. D.

Hochschmelzendes, trimeres Peroxyd, entspr. Formel (G), farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 172° u. Zers.

21,17 mg Subst.: 46,6 mg CO_2, 15,09 mg H_2O. — 188,3 mg Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: 0,204°.

$(C_5H_8O_2)_3$	Ber.	C 60,0	H 8,0	M. 300
	Gef.	„ 60,0	„ 7,9	„ 275

Niedrig schmelzendes, dimeres Peroxyd, kleine derbe Nadeln aus Alkohol oder Benzin. Schmp. 105°. Vorsicht, da Verpuffung eintreten kann.

23,33 mg Subst.: 51,1 mg CO_2, 16,4 mg H_2O. — 0,1072, 0,1652 g Subst.: 17,54, 15,79 g Benzol. — Depr. 0,172, 0,670°.

$(C_5H_8O_2)_2$	Ber.	C 60,0	H 8,0	M. 200
	Gef.	„ 59,8	„ 7,9	„ 180, 197

Wurde bei der Oxydation des Cyclopentanons das Acetanhydrid durch die gleiche Menge Schwefelsäure ersetzt, so trat eine sehr heftige Reaktion ohne Peroxydbildung ein, die wahrscheinlich zur ω-Oxyvaleriansäure führte. Auf die Isolierung wurde verzichtet, da die Säure bzw. deren Lacton oder polymerer Ester sich beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser nicht ausschied. 3-Methyl-1-cyclopentanon liefert ebenfalls in geringer Ausbeute ein Peroxyd.

Acetonperoxyd. Versetzt man die Mischung von 25 g Perhydrol (30%), 20 g Schwefelsäure (96%) und 50 g Essigsäureanhydrid, bei kräftiger Kühlung tropfenweise mit der Lösung von 20 g Aceton in 20 g Eisessig, so steigt die Temperatur allmählich und es scheiden sich, wenn man die Temperatur von 15° nicht überschreitet, farblose Krystalle ab, die beim Umkrystallisieren aus warmem Essigester den Schmp. 132° zeigen. Die Ausbeute betrug rund 10 g, konnte aber durch längeres Stehen der oxydierten Flüssigkeit bei Zimmertemperatur beträchtlich gesteigert werden. 0,321 g Subst. gaben in 22,45 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0,102°.

$(C_3H_6O_2)_2$ Ber. M. 148 Gef. M. 140.

Pinakolin und Mesityloxyd ergaben in derselben Weise oxydiert kein Peroxyd, ebensowenig Campher.

Benzylacetonperoxyd, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse wie beim Cyclohexanon angegeben. Nach einiger Zeit ölige Ausscheidung,

die langsam bei stundenlangem Rühren unter Eiskühlung zu krystallisieren beginnt. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank erstarrt alles. Ausbeute etwa 8 g. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 102—103°.

5,00 mg Subst.: 13,45 mg CO_2, 3,35 mg H_2O. — 0,203 g Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: 0,190°.

$(C_{10}H_{12}O_2)_2$	Ber.	C 73,2	H 7,3	M. 328
	Gef.	„ 73,19	„ 7,5	„ 310

Sym. Diphenylaceton (Dibenzylketon) liefert geringe Mengen eines krystallinen Peroxyds.

Di-n-propylketonperoxyd. Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse wie bei Cyclohexanon angegeben. Wenn die Krystallisation einsetzt, stellt man das Reaktionsgemisch über Nacht in den Eisschrank. Das Peroxyd fällt in glänzenden, farblosen Schuppen an. Ausbeute 8 g. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 47—48°.

0,02142 g Subst.: 0,0508 g CO_2, 0,0210 g H_2O. — 0,118 g Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: 0,126°.

$(C_7H_{14}O_2)_2$	Ber.	C 64,6	H 10,8	M. 260
	Gef.	„ 64,68	„ 10,96	„ 272

Methyl-Äthylketon. Zu einem abgekühlten Gemisch von 50 g Peroxyd (30%-ig), 40 g Schwefelsäure (95%-ig) und 30 g Essigsäureanhydrid wurden innerhalb einer $^1/_2$ Stunde 29 g Methyl-Äthylketon, gelöst in 20 ccm Eisessig, zugetropft. Nach Aufbewahren über Nacht bei Zimmertemperatur wurde im Scheidetrichter die obere ölige Schicht abgehoben, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und i.V. auf dem Wasserbade destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 20 mm Druck und etwa 50° über (10,5 g). Das Öl war stark explosiv und detonierte bei 100° von selbst. Es hatte ein spezifisches Gewicht von 1,0478; 0,118 g Subst. ergaben in 22,846 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0,220°. Hieraus ergab sich ein Mol.-Gew. von 236. Hier mußte wohl neben dimerem hauptsächlich trimeres Peroxyd vorliegen, für das sich ein Mol.-Gew. von 264 berechnet. Wegen Explosionsgefahr wurde auf eine fraktionierte Destillation dieses Gemisches verzichtet.

Di-iso-butylketon wurde in derselben Weise oxydiert. Aus 58 g Keton wurden 10 g eines Öles erhalten, das schwerer

als Wasser — es enthielt viel Ester, die mit Heißdampfvakuumdestillation herausfraktioniert wurden, — die bekannten Reaktionen der polymeren Peroxyde zeigte.

1,250 g dieses Öles gelöst in 24,368 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0,132°. Das hiernach gefundene Mol.-Gew. von 390 lag auch hier zwischen den Werten des dimeren (316) und des trimeren Peroxyds (474).

Aus Diäthylketon, Methylpropylketon konnten unter den gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls keine festen Peroxyde erhalten werden. Die zuerst homogene Flüssigkeit bildete nach einiger Zeit zwei Phasen. In der leichteren Schicht könnte wenigstens z. T. ein flüssiges Peroxyd vorliegen. Auf Papier gebracht, verpuffte die obere Schicht beim Entzünden. Auch bei tagelangem Stehen des Reaktionsgemisches im Eisschrank wurde kein festes Peroxyd ausgeschieden.

Acetophenonperoxyd. Ansatz wie bei Cyclohexanon. Nach Zusammengeben der Komponenten stellt man das Reaktionsgemisch 2 Tage in den Eisschrank. Es scheiden sich geringe Mengen des Peroxyds in farblosen Blättchen ab. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 185—186°. Die Ausbeute konnte durch Variieren der Mengenverhältnisse nicht gesteigert werden.

0,02191 g Subst.: 0,0565 g CO_2, 0,0117 g H_2O. — 140,7 mg Subst.: 17,54 g Benzol. — Depr.: 0,165°.

$(C_8H_8O_2)_2$	Ber.	C 70,6	H 5,9	M. 272
	Gef.	„ 70,3	„ 6,0	„ 248

Dieses Peroxyd ist augenscheinlich identisch mit einem als Peroxyd des Acetophenons angesprochenen Körper vom Schmp. 182—183°, den C. Harries[1]) durch Spaltung des 1-Methyl-1-phenyläthylenozonids erhalten hat.

Benzophenon. 65 g Acetanhydrid, 30 g Schwefelsäure, 25 g Perhydrol, 20 g Benzophenon. Nach dem Zusammengeben der Komponenten wird das Gemisch in den Eisschrank gestellt. Nach einigen Tagen ist in fast quantitativer Ausbeute Benzoesäurephenylester in derben Nadeln auskrystallisiert. Schmp. 70—71°. Im Gemisch mit käuflichem Benzoesäurephenylester keine Schmelzpunktsdepression. Ein Peroxyd wurde nicht beobachtet.

[1]) C. Harries, Liebigs Ann. Chem. **390**, 265 (1912).

36,2 mg Subst.: 104,1 mg CO_2, 16,5 mg H_2O.

Ber. C 78,75 H 5,04 Gef. C 78,45 H 5,1

Benzaldehyd lieferte beim Behandeln mit dem beim Cyclohexanon beschriebenen Oxydationsgemisch in guter Ausbeute das lange bekannte dimere Peroxyd[1]) vom Schmp. 201° (Zers.).

Es gelang nicht, die Reaktion auf substituierte Benzaldeyde zu übertragen. Anisaldehyd und Salicylaldehyd wurden zu schwarz-braunen Produkten zersetzt. m-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd lieferten in glatter Reaktion und guter Ausbeute m- bzw. o-Nitrobenzoesäure.

Bei festen Aldehyden bzw. Ketonen ist die Methode derart zu variieren, daß die Substanz in einer möglichst kleinen Menge Acetanhydrid gelöst in das Oxydationsgemisch getropft wird, das dann mit einer entsprechend geringeren Menge Acetanhydrid angesetzt ist.

Verschiedentlich vorgenommene Versuche zur Bestimmung des „aktiven" Sauerstoffs dieser Peroxyde lieferten stets zu geringe Werte[2]).

Die Oxydation des Menthons. Das zur Gewinnung des l-Menthons dienende japanische Menthol war von der Chemischen Fabrik „Naarden" zu Naarden (Holland) zur Verfügung gestellt und aus dem japanischen Pfefferminzöl durch Ausfrieren gewonnen worden. Es hatte einen Schmelzpunkt von 41,5—42,5°, und eine 10%-ige alkoholische Lösung drehte die Ebene des polarisierten Lichtes um 4°50′ nach links.

Aus diesem l-Menthol wurde das l-Menthon durch Oxydation mit Natriumbichromat nach E. Beckmann[3]) gewonnen mit der Abänderung, daß das rohe Menthon nicht mit Wasserdampf, sondern über Borsäure destilliert wurde. Aus 450 g Menthol erhielt man 360 g zweimal über Borsäure destilliertes ganz reines l-Menthon.

Dieses Menthon wurde zunächst nach den Angaben von A. v. Baeyer[4]) mit Perhydrolsulfonsäure (Sulfomonopersäure)

[1]) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2484 (1900).
[2]) Vgl. A. Rieche, a. a. O.
[3]) E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **250**, 235 (1888).
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3619 (1899).

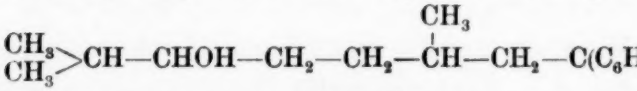
oxydiert. Unter anderen wurden als Oxydationsprodukte erhalten: 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure (64°), deren Ester und die beiden zu ihr gehörenden ε-Lactone, das feste, bei 47° schmelzende und das flüssige. Zu bemerken ist, daß v. Baeyer unter Schwefelsäuremonohydrat 1 Mol 100%-ige Schwefelsäure H_2SO_4 + 1 Mol H_2O versteht. Dieser Wasserzusatz ist notwendig, um eine Verkohlung zu verhindern. Es konnte nur eine Versuchsvorschrift v. Baeyers[1]) nicht reproduziert werden, nämlich die Angabe, daß die Ausbeute an ε-Lacton erheblich gesteigert werden könne, wenn man das trockne Carosche Reagens vor dem Zusatz des Menthons mit Eisessig übergieße. Aus 1 g Menthon soll dann 0,9 g krystallines Lacton gewonnen werden. Trotz mehrfacher Ansätze wurde überhaupt kein Lacton erhalten.

Da v. Baeyer das von ihm verwandte Menthon weder charakterisiert noch seine Herkunft angegeben hat, kann über den Grund dieser Unstimmigkeit nichts ausgesagt werden.

Die Oxydation des Menthons erfolgte mit Sulfoessigsäure an Stelle von konz. Schwefelsäure. Für jede Molekel Menthon verwandte man das einen Tag vorher angesetzte Oxydationsgemisch von 1,5 Mol Perhydrol und 1,5 Mol Sulfoessigsäure mit der für die Wegnahme des Wassers berechneten Menge Essigsäureanhydrid. Auf die Beschreibung aller Einzelheiten[2]) kann verzichtet werden, da im wesentlichen alle Produkte erhalten wurden wie bei den v. Baeyerschen Versuchen. Nur war hier die Ausbeute an 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure bzw. deren Ester oder Lacton etwas geringer, da die Oxydation etwas weiter gegangen war.

Ein Peroxyd wurde bei zahlreichen Oxydationsversuchen nicht beobachtet.

1,1-Diphenyl-3,7-dimethyl-1,6-dioxy-octan,



1 Mol ε-Lacton bzw. 1 Mol Äthylester der 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure wurden in ätherischer Lösung mit 2 bzw. 3 Mol

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 860 (1900).
[2]) M. Inckel, Diss. Bonn 1939.

Phenylmagnesiumbromid in Reaktion gebracht. In beiden Fällen wurde das gleiche Carbinol erhalten. Es bildete aus Benzin (40—60°) umkrystallisiert farblose Nadeln, die bei 91° schmelzen. Ausbeute nahezu quantitativ.

3,992 mg Subst.: 11,87 mg CO_2, 3,24 mg H_2O. — 0,3214 g Subst.: 22,11 g Benzol, 0,232° Depr.

$C_{22}H_{30}O_2$	Ber.	C 81,0	H 9,2	M. 326
	Gef.	„ 81,1	„ 9,0	„ 315

Die Halochromie des Stoffes in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Die Oxydation des d-Isomenthons, das durch Reduktion von Piperiton aus Eucalyptus-Dives gewonnen wurde, ergab mit vorliegender Oxydationsmischung kein Peroxyd und als Hauptprodukt das niedrig schmelzende ε-Lacton der 2,6-Dimethyl-3-Oxyoctansäure.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Hocharylierte Fulvene

Hocharylierte, IX[1])

Von **W. Dilthey** und **P. Huchtemann**

(Eingegangen am 21. November 1939)

Zur Herstellung von Fulvenen hat man zwei Methoden, nämlich einmal die zuerst von J. Thiele und H. Balhorn[2]) angewandte Kondensation von Cyclopentadien, Inden oder Fluoren mit Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluß von Na in Alkohol, und dann die von V. Grignard und Ch. Courtot[3]) aufgefundene Umsetzung des Cyclopentadiens, des Indens und auch Fluorens mittels Methylmagnesiumbromids zu den entsprechenden Magnesiumbromidderivaten[4]) dieser Kohlenwasserstoffe, die unter Einwirkung von Aldehyden und Ketonen in die entsprechenden Fulvanole[5]) und nach Wasserentzug in die Fulvene übergehen.

Ein neuer bequemer Weg zur Darstellung sehr hocharylierter Fulvene eröffnete sich, ausgehend von den tieffarbigen arylierten Cyclopentadienonen, wie z. B. Tetraphenylcyclopentadienon (A) (Tetracyclon), 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o′-biphenylen)-cyclopentadienon(B)(Phencyclon) und 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-cyclopentadienon (C) (Acecyclon) u. a.

Nach einer Beobachtung von K. Ziegler und B. Schnell[6]) ist Tetracyclon (A) mit Phenylmagnesiumbromid wenn auch

---

[1]) VIII. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **151**, 257 (1938).

[2]) Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 (1906).

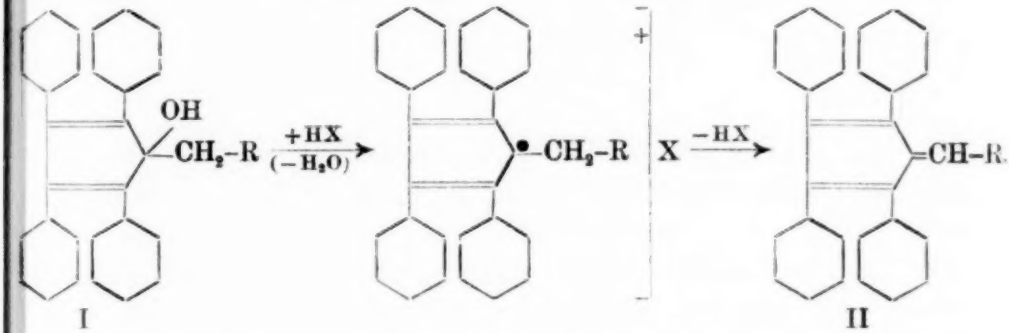
[3]) Compt. rend. **160**, 500 (1915).

[4]) W. Dilthey u. F. Quint, J. prakt. Chem. [2] **128**, 139 (1930).

[5]) W. Dilthey, J. ter Horst u. W. Schommer, J. prakt. Chem. [2] **143**, 189 (1935).

[6]) Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 (1925).

schwierig in Reaktion zu bringen unter Bildung des Pentaphenyl-cyclopentadienols. Zur Herstellung von Fulvenen jedoch war die Darstellung solcher Cyclopentadienole notwendig, die zur carbinolischen OH-Gruppe benachbart eine an demselben C-Atom 1 sitzende Methylen- bzw. Methylgruppe besaßen. Solche Carbinole wurden durch die Einwirkung von Methylmagnesiumbromid und Abkömmlingen wie Äthylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid erhalten. Die Einwirkung von Grignardreagens verlief hier, wie die Versuche zeigten, in normaler Weise, ergab also zunächst die entsprechenden Carbinole, die durch wasserentziehende Mittel in die zugehörigen Fulvene überführt werden konnten. Die Wasserabspaltung gelang z. B. mit trocknem Chlorwasserstoff in Eisessig, oder auch mit konz. Schwefelsäure in kaltem Eisessig, bzw. mit Phosphorpentoxyd in abs Benzol, auch mittels Kaliumbisulfats in Lösung und in der Schmelze, also vorwiegend mit sauren Mitteln. Dies läßt darauf schließen, daß sich zunächst durch Austausch der carbinolischen Hydroxylgruppe im Cyclopentadienol gegen den Säurerest das entprechende Salz bildet, das dann eine Molekel Säure abgespaltet und in das Fulven übergeht:

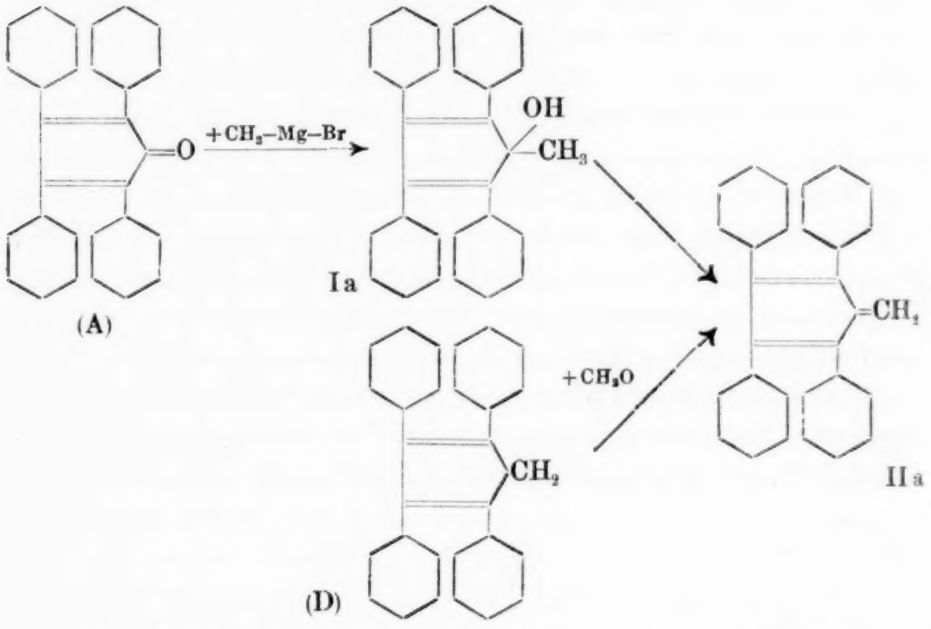


I II

Für die angenommene Konstitution dieser Fulvenkörper spricht die Tatsache, daß sie auch nach dem Thieleschen Verfahren aus den entsprechenden Cyclopentadienen, wie z. B. 2,4,5-Triphenylcyclopentadien[1]) und 2.3,4,5-Tetraphenylcyclopentadien (D)[2]), durch alkalische Kondensation mit reaktionsfähigen Carbonylverbindungen darstellbar sind. Als bestgeeignete Carbonylkomponenten sind vornehmlich Aldehyde geeignet,

[1]) J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. **302**, 236 (1898).
[2]) K. Ziegler u. B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 (1925).

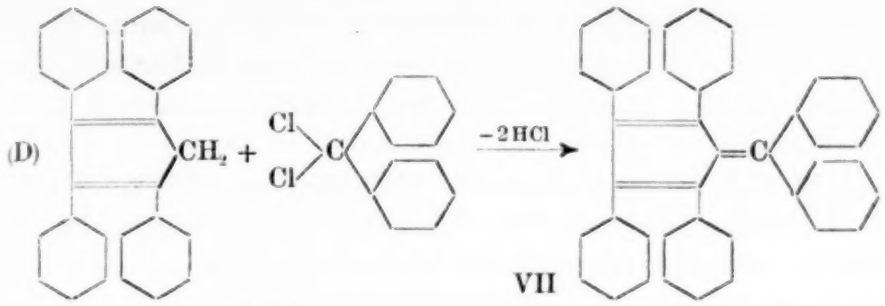
während sich Ketone nach dieser Methode nicht mit den Cyclopentadienen kondensieren ließen. So kann z. B. das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (II a) ebenso leicht aus dem Tetracyclon und Methylmagnesiumbromid über das erhaltene Cyclopentadienol (Ia) und nachfolgender Wasserabspaltung, wie auch durch alkalische Kondensation von Tetraphenylcyclopentadien (D) und wäßriger Formaldehydlösung erhalten werden:



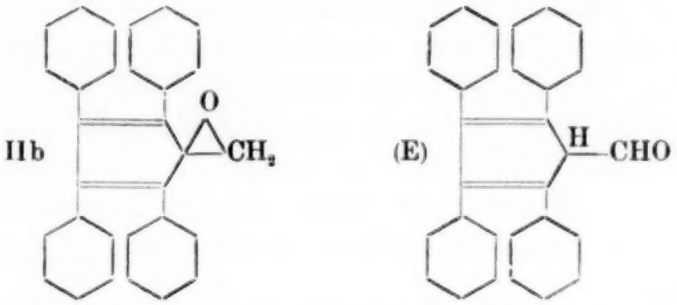
Das letztgenannte Verfahren gestattete, einige Fulvene aus den Cyclopentadienen herzustellen, deren Ketone schwierig oder gar nicht zu erhalten sind. So konnten vor allem aus dem Triphenylcyclopentadien das rotgelbe Triphenylfulven (III), sowie zwei isomere Tetra- bzw. Pentaphenylfulvene (IIa und III bzw. V und VI; vgl. nachstehende Formeln auf S. 244) gewonnen werden.

Das 2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven (V) wie auch das Hexaphenylfulven (VII) werden nur durch Schmelzkondensation aus Cyclopentadienen und Benzophenondichlorid unter HCl-Abspaltung erhalten, eine Reaktion, die wohl auf alle Ketodichloride übertragen werden kann (vgl. Formeln S. 241).

Die chemischen Eigenschaften der arylierten Fulvene entsprechen ganz den Erwartungen. Sie polymerisieren sich nicht mehr wie die einfachen Fulvene es tun, was auch schon von



J. Thiele[1]) und Ch. Courtot[2]) bei arylierten Fulvenen festgestellt wurde. Die arylierten Fulvene erwiesen sich jedoch noch sehr aufnahmefähig für Sauerstoff, Chlor und Brom. Während aber die nicht kernarylierten Fulvene von Thiele unter Aufnahme mehrerer O-Atome verharzen, nimmt z. B. das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (IIa) nur ein O-Atom auf und geht in den farblosen, krystallinen Oxidokörper (IIb) über:



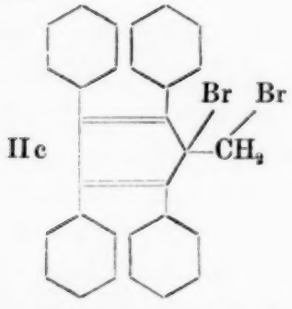
Der Körper hat nicht etwa die tautomere Form eines Aldehyds (E), denn erstens verhält er sich nicht wie ein solcher, d. h. er spricht nicht auf Aldehydreagentien an, und zweitens gibt er das nur labil gebundene Sauerstoffatom bei Anwendung von Reduktionsmitteln, wie z. B. schon bei Einwirkung von Grignardreagens (Phenylmagnesiumbromid) wieder ab unter Rückbildung des Tetraphenylfulvens. Eine Aufnahme von mehr als einem Sauerstoffatom pro Molekel Fulven konnte nicht beobachtet werden. Die mit Phenylkernen besetzten Äthylenlücken des Fünfringes sind demnach zu reaktionsträge geworden, um noch unter Aufnahme eines zweiten oder mehrerer O-Atome zu reagieren. Es ist daher wohl gegeben, die Addition des einen Sauerstoffatoms an der herausstehenden Äthylenlücke anzunehmen. Auch die anderen Fulvene, wie das tiefrote

[1]) A. a. O. [2]) Ch. Courtot, C. 1916, I, 1241.

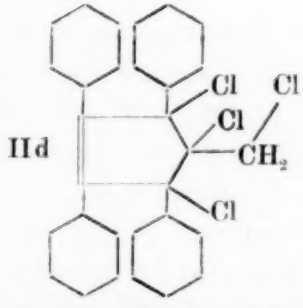
2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven (VI) und das schwarzbraune Hexaphenylfulven (VII) nehmen unter fast völliger Entfärbung der tiefroten Lösung Sauerstoff auf unter Bildung schwach gelblicher Oxidokörper.

Die Fulvene mit 3 oder 4 Phenylkernen sind noch sehr empfindlich gegen Wasser- oder Chlorwasserstoff. die sie addieren, während die beiden isomeren Pentaphenylfulvene und das Hexaphenylfulven völlig indifferent dagegen sind.

Ebenso leicht wie der Sauerstoff wirken nun auch die Halogene mit Ausnahme des Jods auf die Fulvene ein. Es addieren sich zunächst 2 Halogenatome an der herausstehenden Äthylenlücke, die beiden nächsten Halogenatome gehen dann in den Kern. Bei der Aufnahme von mehr als einer Molekel Halogen — dies trifft nur für das Chlor zu — geht also die zweite Molekel in den Kern, und zwar wahrscheinlich unter Addition in 2,5-Stellung (IId). Die für alle Fulvene gleichermaßen eintretende Addition von Halogen wird durch das völlige Verschwinden der roten Lösungsfarbe verdeutlicht. Während die Fulvene nun allgemein 2 Molekeln Chlor, jedoch nur 1 Molekel Brom addieren, treten sie mit dem reaktionsträgeren Jod scheinbar überhaupt nicht in Reaktion oder die entstandenen Addukte zerfallen wieder beim Versuch ihrer Isolierung.



IIc



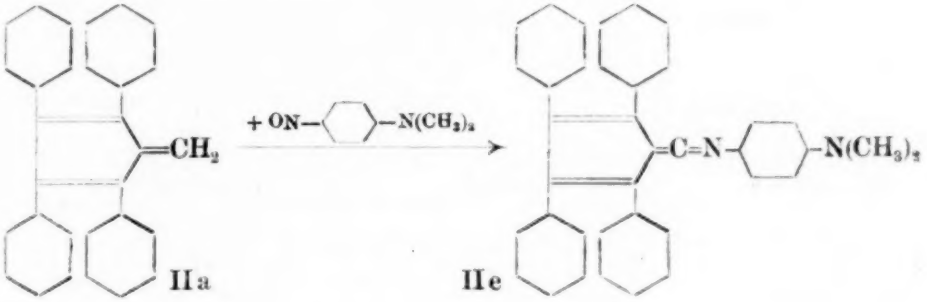
IId

Die Aufnahme von Brom geschieht bedeutend langsamer als die von Chlor (etwa im Verhältnis mehrerer Stunden zu etwa 20—30 Sekunden), was dafür spricht, daß die Affinität der herausstehenden Äthylenlücke gegenüber den Halogenen in der Reihenfolge Cl, Br, J wie üblich abnimmt.

Beim Tetraphenylfulven (IIa) beobachtet man also eine der O-Aufnahme äquivalente Addition von 2 Bromatomen, die ebenfalls entsprechend der Oxidoformel (IIc) an der herausstehenden

Äthylenlücke haftend angenommen werden müssen (vgl. II b), während die beiden anderen Äthylenlücken im Fünfring auch hier unberührt bleiben. Das gegenüber dem Brom bedeutend reaktionsfähigere Chlor greift noch mit einer 2. Molekel ein, die wahrscheinlich an das konjugierte System des Kerns herantritt (II d). Bemerkenswert ist auch hier, daß alle Halogenderivate, meist farblose bis hellgelbe Körper, durch Schmelze unter Abgabe der Halogenatome wieder in die roten Fulvenkörper übergehen.

Die Fulvene mit freier herausstehender Methylengruppe (wie II, X, XVIII usw.) lassen sich unter dem Einfluß von Piperidin auch leicht mit reaktionsfähigen sauerstoffhaltigen Gruppen kondensieren, so vor allem mit Nitrosokörpern nach dem allgemeinen Schema:



II a II e

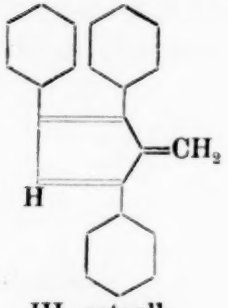
Das solcherart aus dem roten 2,3,4,5-Tetraphenylfulven erhaltene Anil II e ist intensiv schwarzviolett und sehr stabil. Aldehyde und Säurechloride konnten bisher nicht in Reaktion gebracht werden.

Farbe und Salzfarbe der arylierten Fulvene

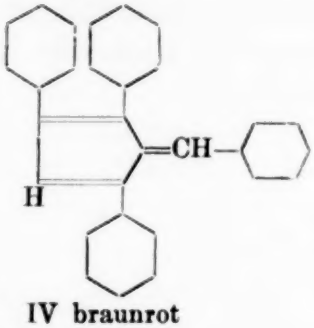
Thiele nannte die von ihm erhaltenen gelben Kohlenwasserstoffe wegen ihrer leuchtend gelben Farbe Fulvene, weil die Farbe nicht auf dem Vorkommen etwaiger Substituenten beruht, sondern schon dem gelben Grundkörper eigentümlich ist:

gelb gelbrot rot intensiv rot

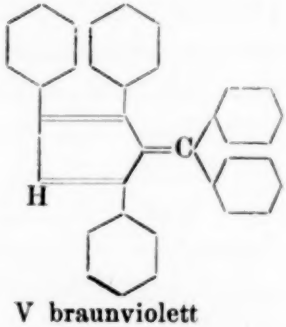
Wie schon aus der vorstehenden Reihe ersichtlich wird, bewirkt das Eintreten eines Substituenten, zumal eines Phenylkerns, in die Methylengruppe einen bathochromen Effekt. So ist bereits das Phenylfulven rot und das zweifach phenylierte 6,6-Diphenylfulven schon intensiv rot. Es war daher auch von vornherein wahrscheinlich, daß Phenylierung im Fünfring selbst unter Einhaltung der gelben Grundfarbe tiefer rote Vertreter liefern würde. Die folgende Übersicht läßt dies deutlich erkennen, vor allem aber auch den besonders stark bathochromen Effekt, der durch die Phenylierung in der Methylengruppe hervorgerufen wird:



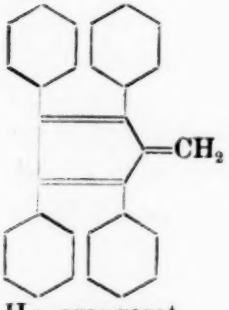
III rotgelb



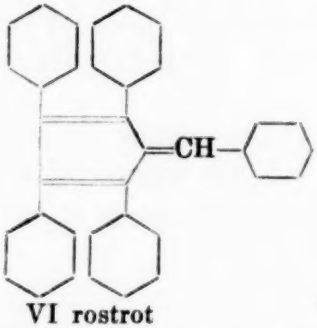
IV braunrot



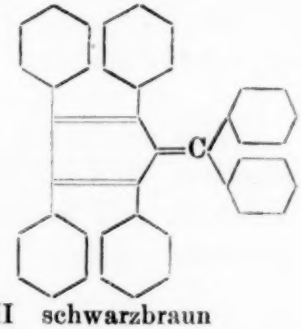
V braunviolett



IIa orangerot



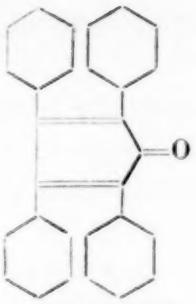
VI rostrot



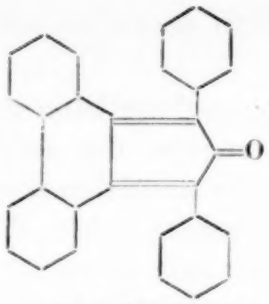
VII schwarzbraun

Ein Vergleich der isomeren Tetraphenylfulvene und auch Pentaphenylfulvene zeigt, daß Phenylkerne in der 6-Stellung einen wesentlich stärkeren bathochromen Effekt ausüben als solche in irgendeiner anderen Stellung des Kernes (vgl. II, XI, bzw. VI, XII).

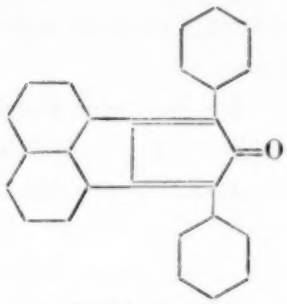
Ein Farbvergleich der Fulvene mit den zugehörigen Ketonen (Cyclopentadienonen) zeigt nun den nicht ungewöhnlichen hypsochromen Effekt, der stets dann auftritt, wenn ein doppelt gebundenes O-Atom durch ein doppelt gebundenes C-Atom, z. B. durch eine Methylengruppe ersetzt wird:



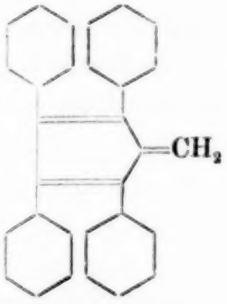
(A) schwarzrot



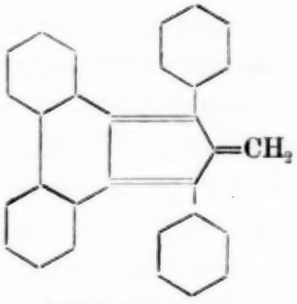
(B) schwarzgrün



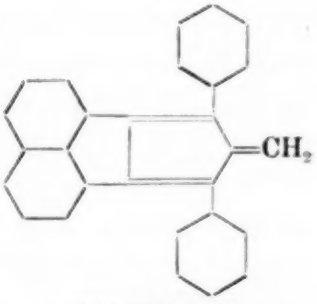
(C) schwarzblau



IIa orangerot

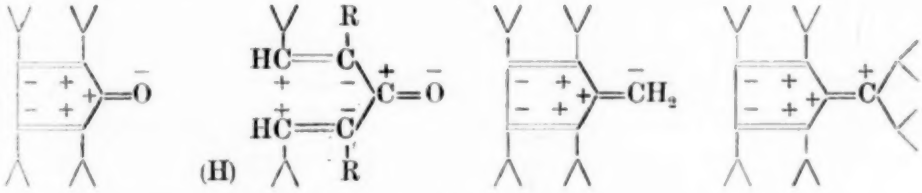


VIII braunrot



IX rotviolett

Die tiefe Farbe der Ketone wird zurückgeführt auf einen starken polaren Gegensatz zwischen dem positivierten C-Atom der Carbonylgruppe einerseits und dem negativierten O-Atom andererseits:



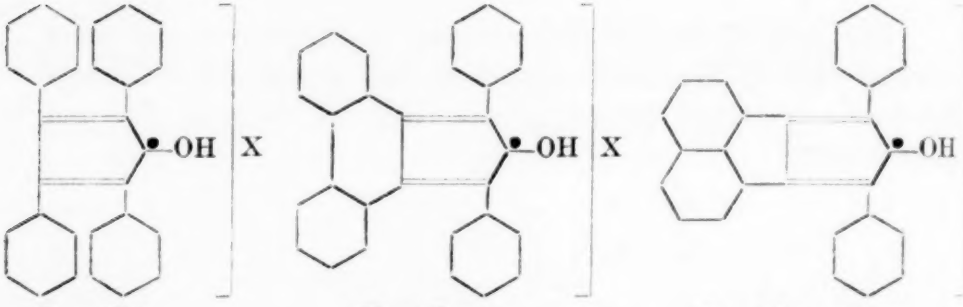
(H)

Im Fünfring ist nun bei ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen ein regelmäßiges Abwechseln von C^--C^+-Atomen nicht möglich; es werden hier somit durch die polare CO-Gruppe mindestens 3 Kohlenstoffatome positiviert. Ihre Lage ist vermutlich benachbart, wie obiges Schema zeigt, und hiermit, d. h. mit einer derartigen Gruppierung positivierter C-Atome scheint auch die tiefe Farbe dieser Ringketone verbunden zu sein. Ringoffene Dibenzalacetone (H), bei denen nicht nur ein Alternieren möglich, sondern durch die nachgewiesene Positivierung der C-Atome in 1-, 3- und 5-Stellung sicher ist, sind nur schwach gelb. Auch substituierte bzw. phenylierte Dibenzal-

acetone kommen bekanntlich über eine gelbe Grundfarbe nicht hinaus.

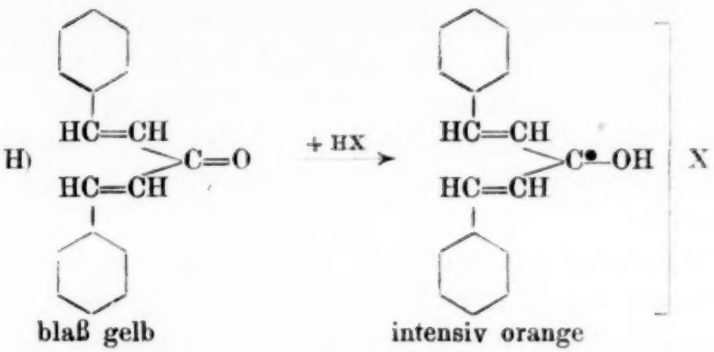
Im Rahmen dieser Vorstellung kann nun auch der bathochrome Effekt gedeutet werden, der entsteht, wenn in die Methylengruppe der Fulvene positivierende Substituenten eintreten. Da diese Substituenten aber das C-Atom 6 der Methylengruppe, welches an sich ja negativiert ist, umgekehrt induzieren, schwächen sie zwar den polaren Gegensatz zwischen dem C-Atom 1 und C-Atom 6 in der Äthylenlücke ab. Dafür bringen sie aber an das zentral gelegene C-Atom 1 ein drittes positiviertes C-Atom heran, mit einem so starken bathochromen Effekt, daß er an Stärke den hypsochromen Einfluß des erstgenannten Vorgangs bei weitem überwiegt.

Die Vorstellung von der Dipolnatur der Carbonylgruppe im Tetracyclon und verwandten Fünfringketonen beruht im wesentlichen auf der Salzfarbe, die diese Ketone mit starken Säuren liefern:



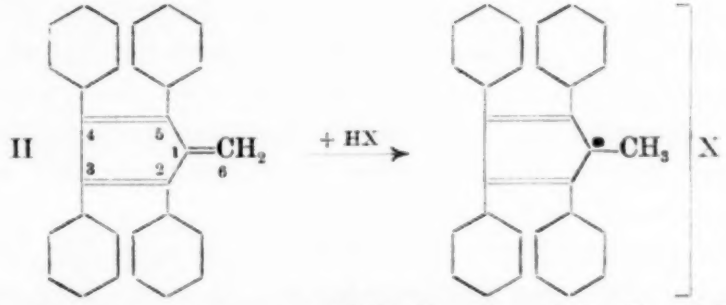
(I) veilblau (K) tiefgrün (L) tiefrot-violett

Der Farbsprung vom Keton zum Salz ist also relativ gering und keineswegs immer bathochrom. Dies wird darauf zurückgeführt, daß im Keton selbst bereits ein ausgesprochen ionoider Typus mit stark positiviertem C-Atom 1 des Carbonyls vorliegt. Durch den Übergang in ein echtes Salz z. B. mit konz. Schwefelsäure kann dieser polare Gegensatz zwischen dem C-Atom 1 und dem O-Atom in der Carbonylgruppe nicht mehr wesentlich verstärkt werden, d. h. die Farbe des entstandenen Farbsalzes kann auch nicht mehr sehr vertieft werden. Im Gegensatz hierzu steht beispielsweise das Dibenzalaceton (H), das sich vom blaßen Gelb des Grundketons bei der Salzbildung mit konz. Schwefelsäure bis zum intensiven Orange vertieft:



Es wird hier also ein wesentlich stärkerer bathochromer Effekt bei der Salzbildung hervorgerufen, weil der im Dibenzalaceton (H) nur sehr schwach ausgebildete Dipol der Carbonylgruppe bei der Salzbildung erheblich verstärkt wird.

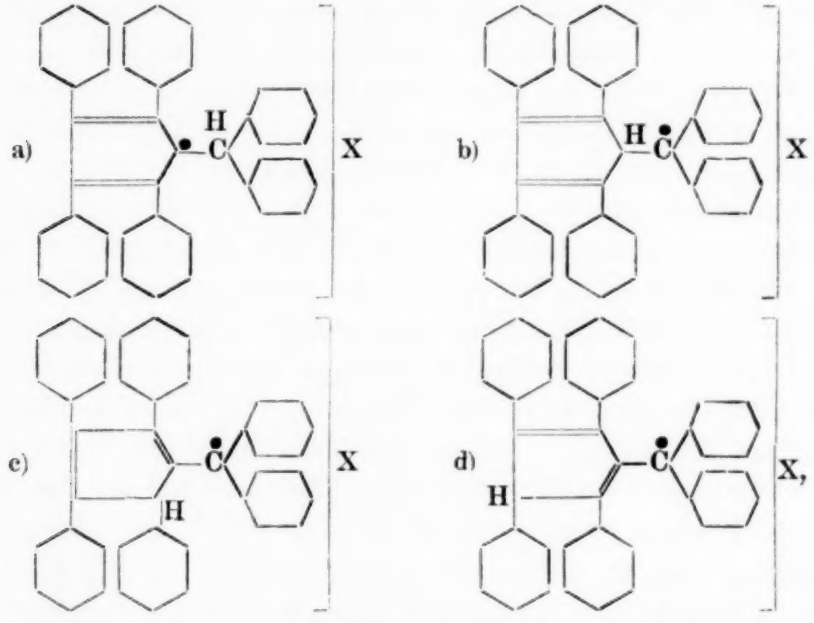
Bei den Fulvenen liegen nun die Verhältnisse keineswegs so klar und eindeutig wie bei den zugrunde liegenden Ringketonen. Während ja bei diesen letzteren die Salzbildung wahrscheinlich immer so vor sich geht, daß der Wasserstoff der Säure vom Sauerstoff des Carbonyls aufgenommen wird (vgl. Formeln J, K, L), hat man es bei den Fulvenen mit Stoffen zu tun, die durch die Anwesenheit von drei Äthylenlücken eine Reihe von Salzisomeren geben können. Es kann nämlich von jeder Äthylenlücke ein Paar Salzisomere gebildet werden, je nachdem, an welches C-Atom das Säurewasserstoffatom geht. Außerdem gibt es aber auch eine Säureaddition an das konjugierte Lückensytem, wodurch so viele mögliche Salzisomere entstehen, daß sie hier nicht alle aufgezählt werden können. Sicher ist, daß diese Verhältnisse die Deutung der Halochromie erschweren, wenn auch in einzelnen Fällen eine logische Deutung durchaus möglich ist.



So kann es kaum zweifelhaft sein, daß die Salze des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (II) so zustande kommen, daß das

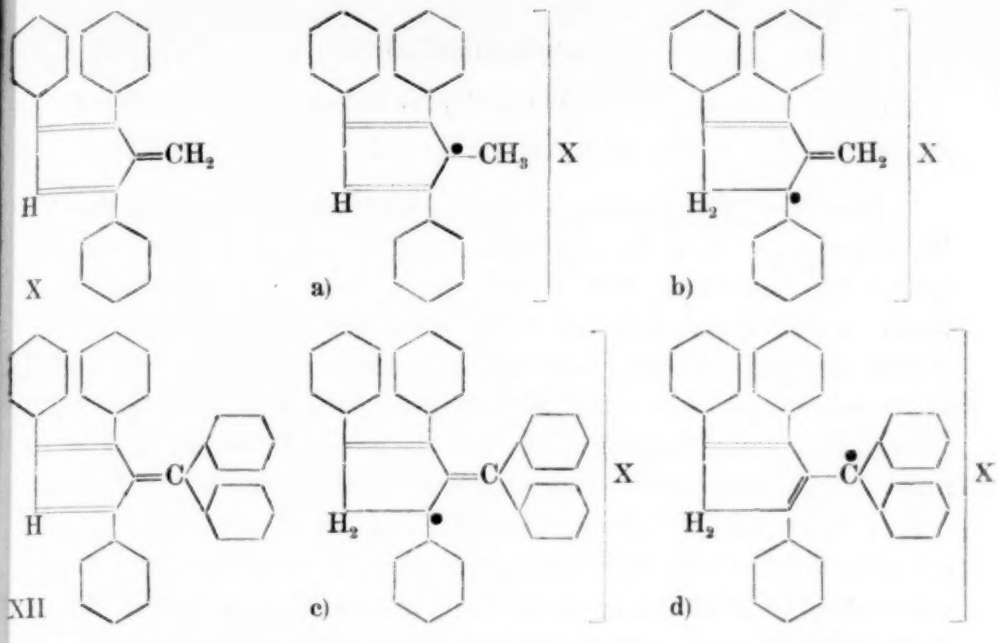
H-Atom der Säure sich an das negativierte C-Atom 6 anlagert, und dadurch dem an sich genügend positivierten C-Atom 1 heteropolare Natur zukommt. Die C-Atome 2, 3, 4 und 5 im Ring sind nämlich so stark behindert, daß hier eine Protonenaddition unwahrscheinlicher ist als eine solche an dem Kohlenstoffatom 6.

Wird dieses C-Atom 6 nun aber aryliert, so wird aus dem elektro-negativen C-Atom 6 ein Elektronendrücker, und die zunehmende Positivierung ermöglicht es nachher, daß dieses C-Atom 6 positiv heteropolar wird. Zwischen den Formeln a) und b) kann daher nicht so ohne weiteres entschieden werden:



ja es müssen sogar Formeln wie c) und besonders d) mit in Erwägung gezogen werden. Diese theoretisch abzuleitende Polkonkurrenz in allen diesen in C-Atom 6 substituierten Fulvenen scheint sich auch praktisch auszuwirken, denn die Halochromien derartiger in C-Atom 6 positivierter Fulvene sind wenig eindeutig. Sie wechseln sehr leicht oft schon nach kurzer Zeit, wobei Übergänge von Grün-blau über Rot nach Gelb hin beobachtet werden können.

In ähnlicher Weise kompliziert sich auch die Deutung der Halochromie des Triphenylfulvens (X), denn hier kann ja nicht nur das C-Atom 6, sondern auch noch das C-Atom 3 den Säurewasserstoff aufnehmen, wie die Formelbilder a) u. b) zeigen:



Bei Phenylierung in C-Atom 6 wäre somit eine Polverschiebung, wie sie in den Formeln c) und d) zum Ausdruck kommt, nicht von der Hand zu weisen. Bei Wasserstoffaufnahme am C-Atom 3 (Formeln b, c, d) sind also Salzformeln denkbar, die den Pol des positivierten Ions nicht an das C-Atom 1 heranlassen, an welchem er bei dem 2,3,4,5-Tetraphenylfulven als wahrscheinlich angenommen werden muß! Praktisch zeigen auch hier die beobachteten Halochromien unbeständige Farbtöne und damit erschwerte Vergleichsmöglichkeit.

Nachdem sich bei den chemisch ganz indifferenten Polyphenylbenzolen vom Triphenylbenzol ab krebserregende Wirkung ergeben hat, war es von Interesse, die weit reaktionsfähigeren Polyphenylfulvene in dieser Hinsicht zu untersuchen. Durch Vermittlung von Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein ist diese Untersuchung im Zentrallaboratorium der I.G. Farbenind. A.G. Werk Höchst (Büro Dr. Bochmühl) in Angriff genommen worden. Die Untersuchung ist zwar noch nicht ganz abgeschlossen, doch kann man schon sagen, daß dem Tetraphenylfulven carcinogene Wirkung nicht oder kaum zukommt. Allen beteiligten Herren danken wir verbindlichst für ihre Unterstützung.

Versuchsergebnisse

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (Formel I, R = H)

Zu einer Methylmagnesiumbromidlösung, hergestellt durch Einleiten von 30 g Brommethyl in 200 ccm 5 g Magnesiumspäne enthaltenden abs. Äther, gibt man 7 g Tetracyclon. Nach 4-stündigem Kochen wird das Reaktionsgemisch über Nacht aufbewahrt und dann mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt. Aus dem eingeengten Ätherauszug wird mit Petroläther das Rohcarbinol als fast farbloser Krystallbrei ausgefällt. Aus hochsiedendem Ligroin umgelöst, krystallisiert reines Carbinol in Form feiner, fast farbloser Nädelchen, die bei 195° unter Rotfärbung schmelzen und die sich mit intensiv orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 5,2 g.

0,01789 g Subst.: 0,05905 g CO_2, 0,00956 g H_2O.

$C_{30}H_{24}O$	Ber. C 90,0	H 6,0
	Gef. „ 90,0	„ 5,98

Dieses Tetraphenyl-methyl-cyclopentadienol löst sich gut in Äther, hochsiedendem Ligroin, Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan und Pyridin, weniger gut in Methylalkohol und mittelsiedendem Ligroin; es ist praktisch unlöslich in Petroläther und in Wasser.

2,3,4,5-Tetraphenylfulven (Formel IIa)

1. *Durch Wasserabspaltung aus 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadienol* (Ia) *vom Schmp. 195°*

a) Mit Chlorwasserstoff in Eisessig: 30 g 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadien-1-ol vom Schmp. 195° werden in 300 ccm siedender Eisessiglösung während einer Stunde mit einem lebhaften Chlorwasserstoffstrom beschickt. Die Lösung färbt sich zunehmend tieforangerot, und läßt bereits in der Hitze die rubinroten Nadeln des Fulvens auskrystallisieren.

Die leuchtend orangeroten Nädelchen sind meist schon sofort analysenrein und schmelzen bei 211—212°. Als bestes Lösungs-

mittel zum Umkrystallisieren dient trockner Äther oder Ligroin. Die Krystalle lösen sich mit intensiv orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 26,4 g.

0,02539 g Subst.: 0,08771 g CO_2, 0,01328 g H_2O [1]). — 0,0211 g Subst. in 0,1774 g Campher (Rast) Depr. 12,6°.

$C_{30}H_{22}$	Ber.	C 94,24	H 5,76	Mol.-Gew. 382
	Gef.	„ 94,22	„ 5,85	„ 378

Das Tetraphenylfulven ist sehr beständig, es läßt sich in konz. Schwefelsäure lösen und durch Filtrieren der schwefelsauren Lösung auf Eis wieder ausfällen. Die so erhaltenen roten Flocken schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 211° und erweisen sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Ausgangsprodukt.

Wenn man die tiefrote Schmelze des Fulvens bis über 400° erhitzt, so tritt noch keine Veränderung oder Zersetzung ein. Ein Versuch, durch Vakuumdestillation eine Umlagerung in das mit diesem Tetraphenylfulven isomere 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol vom Schmp. 191° zu erreichen, gelang nicht.

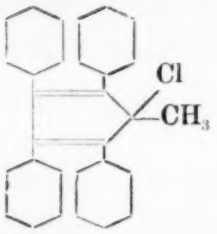
Die Wasserabspaltung aus dem Tetraphenyl-methyl-cyclopentadienol (I) zum Tetraphenylfulven (II) gelingt auch bei Anwendung anderer wasserentziehender Mittel, wie z. B. mit konz. Schwefelsäure in kaltem Eisessig, mit Kaliumbisulfat in der Schmelze und in Eisessiglösung, mit Phosphorpentoxyd in abs. Benzol u. a. m.

2. *Durch Kondensation von Tetraphenylcyclopentadien mit wäßriger Formaldehydlösung*

1 g Tetraphenylcyclopentadien vom Schmp. 177—178° und 25 ccm 40%-ige Formalinlösung werden in 25 ccm Methylalkohol mit 50 ccm 4%-iger Kaliummethylatlösung 2 Stunden lang am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der sich schnell tiefrot färbenden Reaktionslösung fällt das Fulven beim Erkalten quantitativ aus. Nach dem Trocknen schmelzen die orangeroten Nadeln bei 211—212° und zeigen mit einem durch Wasserabspaltung aus dem Cyclopentadienol (I) erhaltenen Produkt keine Mischschmelzpunkterniedrigung. Ausbeute: 0,9 g.

[1]) Analyse von cand. chem. H. Wuppermann.

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-chlor-1-methyl-cyclopentadien



Man löst 1 g des 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadien-1-ols vom Schmp. 195° (Ia) in 20 ccm Eisessig und leitet dann eine halbe Stunde lang einen lebhaften Chlorwasserstoffstrom durch die kalte Lösung. Diese erwärmt sich nach einiger Zeit. Schon nach kurzer Einwirkungsdauer fallen gelbliche Flocken aus, deren Ausscheidung nach Wiedererkalten der Lösung vollständig ist. Die nach Trocknen amorphe, gelblich-orange Masse schmilzt unscharf bei 166—167° unter Rotfärbung und löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

Alle Versuche, diesen chlorhaltigen Körper durch Umkrystallisation zu reinigen, mißlangen, weil beim Erwärmen HCl abgespalten und Tetraphenylfulven zurückgebildet wird.

0,03526 g Subst.: 0,11168 g CO_2, 0,01805 g H_2O.

$C_{30}H_{23}Cl$ Ber. C 86,02 H 5,5 Gef. C 86,38 H 5,7

Dibromaddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (Formel IIc)

2 g 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (IIa) werden in 100 ccm Chloroformlösung in der Kälte mit 5 g Brom in 20 ccm Chloroform langsam tropfenweise versetzt. Die blutrote Lösungsfarbe macht dann einer mehr braungelben Farbe Platz. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens fällt auf Zusatz von Petroläther ein gelber Krystallbrei aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt der derben, citronengelben, später bräunlich werdenden Nadeln konstant bei 147 bis 148°. Sie lösen sich mit violettroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Beim Schmelzen des Produktes tritt unter Gasentwicklung Rotfärbung ein. Ausbeute: 1,8 g.

0,2152, 0,1210 g Subst.: 0,1152, 0,0844 g AgBr.

$C_{30}H_{22}Br_2$ Ber. Br 29,53 Gef. Br 29,80, 29,68

Tetrachloraddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (Formel IId)

1 g Tetraphenylfulven (IIa) wird in wenig trocknem Äther und nur wenige Sekunden lang mit trocknem Chlorgas behandelt, worauf die tiefblutrote Lösung sofort hellgelb und durchsichtig wird. Aus der eingeengten Lösung fällt nach Zusatz von Petroläther ein fast farbloser Krystallbrei aus, der nochmals aus Äther umkrystallisiert farblose, glänzende Blättchen liefert, die bei 149° schmelzen. Das chlorhaltige Produkt löst sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung färbt sich jedoch nach kurzem Stehen rotviolett. Die Chloraddition kann auch in Dioxan vorgenommen werden. Ausbeute: 1,3 g.

0,2107 g Subst.: 0,2291 g AgCl[1]).

$C_{30}H_{22}Cl_4$ Ber. Cl 27,09 Gef. Cl 26,9

Die Addition von Jod an Tetraphenylfulven gelang nicht.

Dimethylaminophenylimin des 2 3,4,5-Tetraphenylfulvens (Formel IIe)

Die kalten Lösungen von je 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (IIa) und p-Nitrosodimethylanilin in Pyridin bzw. Pyridin–Äthylalkohol werden vereinigt und mit 5 ccm Piperidin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird gut verschlossen einen Tag aufbewahrt, worauf die erst dunkelgrüne Lösungsfarbe einer mehr dunkelrotbraunen gewichen ist. Das gebildete Anil ist schon zum Teil ausgefallen, der Rest kann mit Wasser ausgefällt werden. Das schwarze Rohprodukt wird aus Ligroin umkrystallisiert in Form dünner, tiefschwarzvioletter Nadeln erhalten. Diese schmelzen bei 217—218° und lösen sich mit tiefvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure; diese Farbe macht aber bald einer grünlichgelben Platz. Nach einem Tag, bei unreineren Präparaten schon nach wenigen Stunden, ist die schwefelsaure Lösung völlig hellgelb und durchsichtig.

Das Anil löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger gut in der Siedehitze, und zwar mit violetter

[1]) Analyse von cand. chem. J. Rösseler.

bis violettroter Farbe. Die ätherische Lösung des Anils wird durch Einleiten von Chlor völlig entfärbt. Ausbeute: 1 g.

0,2914g Subst.: 1,39 ccm Stickstoff (768 mm 23°)[1].

$C_{38}H_{30}N_2$ Ber. N 5,46 Gef. N 5,53

Oxidotetraphenylfulven (Formel IIb)

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Oxydation des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens in Dioxan mit 30%-igem Perhydrol vorzunehmen, obwohl auch mit 3%-igem Wasserstoffsuperoxyd in Dioxan bzw. Alkohol und Aceton dasselbe Produkt erhalten wird; die Reaktionsdauer ist jedoch im ersten Falle bedeutend kürzer.

10 g Tetraphenylfulven(IIa) werden in 100 ccm Dioxan heiß gelöst und nach Zusatz von 1 g KOH und 50 ccm 30%-igem Perhydrol zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die erst tiefrote Lösung entfärbt sich allmählich, und ein gelblicher Stoff fällt aus. Der gelbliche Krystallbrei wird mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert. Das reine Oxidoprodukt krystallisiert in kleinen, fast farblosen Nädelchen, die büschelförmig zusammengewachsen sind; es schmilzt unter Rotfärbung bei 227° und löst sich mit erst violetter, später braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 9,5 g.

0,02380 g Subst.: 0,07900 g CO_2, 0,01227 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O$ Ber. C 90,5 H 5,5 Gef. C 90,53 H 5,77

Das Oxydationsprodukt ging mit Hydroxylaminchlorhydrat und mit Semicarbazid keine Reaktion ein. Dagegen entstand aus ihm bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven wieder zurück.

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (Formel I, R = CH_3)

Zu einem Grignardgemisch, bereitet aus 14,5 g Bromäthyl und 3,5 g Magnesium in 150 ccm abs. Äther, gibt man 5 g Tetracyclon auf einmal hinzu. Die Reaktionslösung färbt sich unter Aufschäumen grüngelb, später braungelb. Dann wird 4 Stunden zum Sieden erhitzt und nach 24 Stunden mit Eis-

[1] Analyse von Dr. Renckhoff.

wasser und verd. Säure oder Ammonchlorid zersetzt. Das Rohcarbinol wird nun aus der Ätherlösung mittels Petroläther ausgefällt und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Feine glänzende, fast farblose Nadeln, die bei 188° unter Orangerotfärbung schmelzen und sich mit gelbroter Farbe und orangefarbener Fluorescenz in konz. Schwefelsäure lösen. Es hat dieses Carbinol die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das bereits beschriebene Tetraphenylmethylcyclopentadienol (I). Es ist schwach lichtempfindlich; die abgesaugten Nadeln sind zuerst fast farblos, werden jedoch schon nach kurzer Zeit gelblich. Ausbeute: 3,6 g.

0,03529 g Subst.: 0,11637 g CO_2, 0,02004 g H_2O.

$C_{31}H_{26}O$ Ber. C 89,9 H 6,28 Gef. C 89,94 H 6,35

Bei der Oxydation dieses Carbinols in Eisessig mit Bleidioxyd wurde ein gelber Körper erhalten, der sich nach Schmelzpunkt und Analysenwerten als Benzil erwies.

2,3,4,5-Tetraphenyl-6-methyl-fulven (Formel II, R = CH_3)

In die heiße Suspension von 10 g 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (I, R = CH_3) vom Schmp. 188° in wenig Eisessig wird unter Rückflußkühlung 1 Stunde lang ein lebhafter Strom von trocknem Chlorwasserstoff hindurchgeleitet. Aus der sich allmählich orangerot färbenden Lösung fällt nach Erkalten das Rohfulven aus. Der braungelbe Krystallbrei wird mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert, das reine Tetraphenylmethyl-fulven krystallisiert in Form kleiner, orangebrauner Nädelchen, die bei 194—195° schmelzen. Sie lösen sich mit intensiv gelbroter Farbe und oranger Fluorescenz in konz. Schwefelsäure. Dieses Fulven ist besonders empfindlich gegen Wasser, das es addiert. Ausbeute: 8,5 g.

0,02679 g Subst.: 0,09202 g CO_2, 0,01463 g H_2O.

$C_{31}H_{24}$ Ber. C 93,93 H 6,07 Gef. C 93,67 H 6,11

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol (Formel I, R = C_6H_5)

Zu dem Grignardreagens aus 35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspänen in 150 ccm abs. Äther wird 10 g trocknes

gepulvertes Tetracyclon hinzugegeben. Unter starkem Aufschäumen färbt sich die grauschwarze Grignardlösung apfelgrün. Nach mehrstündigem Kochen und 36-stündigem Aufbewahren zersetzt man durch Aufgießen auf Eiswasser und verd. Salzsäure. Aus dem rotgelben Ätherauszug kann man dann durch Versetzen mit Petroläther das Rohcarbinol in Form eines fast farblosen Krystallbreies ausfällen. Durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhält man das reine Carbinol in schönen grünlich-gelben Nadeln, die bei 156—157° schmelzen[1]) und sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 9,2 g.

0,02234 g Subst.: 0,07410 g CO_2, 0,01192 g H_2O.

$C_{36}H_{28}O$ Ber. C 90,75 H 5,88 Gef. C 90,46 H 5,97

Dieses Tetraphenyl-benzyl-cyclopentadienol ist lichtempfindlich, es wird mit der Zeit grünstichig-gelb. Es löst sich gut in warmem Eisessig, Äther, Ligroin, Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Pyridin, weniger gut in heißem Petroläther und ist völlig unlöslich in Wasser. Mit konz. $NaOCH_3$ in Pyridin gibt dieses Carbinol eine orangefarbene Ausflockung. Beim Kochen in Alkohol mit methylalkoholischer Kalilauge färbt sich die Carbinollösung grün bis blau.

Dieses Cyclopentadienol bildet ebenfalls kein Perchlorat und kein Pikrat. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig tritt keine Veränderung ein; wendet man aber Bleidioxyd an, so erhält man Ringaufspaltungsprodukte wie Benzil und Benzoesäure.

2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven[1]) (Formel VI)

1. *Durch Wasserabspaltung aus 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol*

a) Mit Chlorwasserstoff in Eisessig: Man löst 10 g Carbinol (I, $R = C_6H_5$) vom Schmp. 157° in wenig Eisessig und leitet eine Stunde lang einen lebhaften Chlorwasserstoff-

[1]) Vgl. A. Löwenbein u. G. Ulich, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2662 (1925). Dieses Fulven wurde ebenfalls schon vor Jahren von W. Schommer im hiesigen Institut dargestellt.

strom durch die siedende Lösung. Aus der sich schnell tiefrot färbenden Lösung scheidet sich das Pentaphenylfulven nach Erkalten als roter Krystallbrei ab. Aus Ligroin umkrystallisiert schmelzen die rostroten Nadeln bei 200—201°. Das 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven löst sich mit violettroter, später orangerot werdender Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 8,5 g.

0,02483 g Subst.: 0,08563 g CO_2, 0,01280 g H_2O.

$C_{36}H_{26}$ Ber. C 94,3 H 5,7 Gef. C 94,,05 H 5,77

b) Mit Kaliumbisulfat in Eisessig: 1 g Carbinol wird in 30 ccm Eisessig unter Zusatz von 2 g Kaliumbisulfat eine Stunde lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten tiefroten Lösung fällt beim Erkalten das Pentaphenylfulven in Form feiner roter Nädelchen aus, die bei 200° schmelzen. Ausbeute: 0,7 g.

Auch die Wasserabspaltung mit Kaliumsulfat in der Schmelze oder mit konz. Schwefelsäure in Eisessiglösung liefert dasselbe Ergebnis.

2. *Durch Kondensation aus Tetraphenylcyclopentadien und Benzaldehyd*

1 g Tetraphenylcyclopentadien (D) und 2 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 25 ccm Methylalkohol nach Zusatz von 50 ccm 4%-iger Kaliummethylatlösung 4 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung fallen nach Erkalten die roten Nadeln des Pentaphenylfulvens (VI) aus. Sie schmelzen bei 201° und zeigen mit dem durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol erhaltenen Produkt vom gleichen Schmelzpunkt keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute: 0,9 g.

2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-anisyl)-fulven

(Formel II, R =)

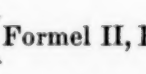
1 g Tetraphenylcyclopentadien vom Schmp. 178° und 2 g frisch destillierter Anisaldehyd werden in 30 ccm Methylalkohol nach Versetzen mit 50 ccm 4%-iger $KOCH_3$-Lösung 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Aus der orangeroten Lösung ist nach Erkalten das Rohfulven als tiefroter Krystallbrei ausgefallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schmelzen die violettbraunen Nadeln bei 197—198°.

Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure, in dünner Schicht blau, in dickeren Schichten violettrot mit braunroter Fluorescenz. Ausbeute: 1,1 g.

0,02426 g Subst.: 0,08073 g CO_2, 0,01274 g H_2O.

$C_{37}H_{28}O$ Ber. C 90,98 H 5,74 Gef. C 90,75 H 5,88

2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-dimethylaminophenyl)-fulven

(Formel II, R = )

1 g Tetraphenylcyclopentadien (D) und 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 40 ccm Äthylalkohol mit 50 ccm 4%-iger Kaliummethylatlösung 3 Stunden lang rückfließend erhitzt. Aus der erkalteten Lösung fällt das Rohfulven als tiefroter Krystallbrei aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin das reine Fulven in Form rostroter Krystalle ergibt. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 207—210°. Dieses Fulven löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 1 g.

0,01890 g Subst.: 0,06295 g CO_2, 0,01064 g H_2O.

$C_{38}H_{31}N$ Ber. C 91,01 H 6,18 Gef. C 90,84 H 6,30

2,3,4,5,6,6-Hexaphenylfulven (Formel VII)

1 g Tetraphenylcyclopentadien (D) und 10 g Benzophenondichlorid werden im Salzbad langsam auf 190° erhitzt. Unter Auflösung des suspendierten Tetraphenylcyclopentadiens färbt sich die Benzophenondichloridlösung allmählich tiefrot. Man hält dann die Temperatur noch etwa 15—20 Minuten auf 190—195°. Nach Erkalten ist das Hexaphenylfulven in langen, schwarzroten Nadeln ausgefallen. Zur Reinigung krystallisiert man entweder aus Nitrobenzol oder Toluol um, oder aber man digeriert den Krystallbrei mehrmals gut mit heißem Petroläther, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich abläuft. Das reine Hexaphenylfulven krystallisiert in Form schöner, glitzernder, fast schwarzer Nadeln, die bei 301—302° unter Tiefrotfärbung schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die in dicken Schichten violettrot ist. Ausbeute: 0,95 g.

0,02335 g Subst.: 0,08064 g CO_2, 0,01236 g H_2O. — 0,0193 g Subst. in 0,2441 g Campher (Rast): Depr. 6,2°.

$C_{42}H_{30}$ Ber. C 94,38 H 5,62 Mol.-Gew. 534
„ 94,19 „ 5,92 „ 510

Das Hexaphenylfulven löst sich nur schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln; es löst sich gut in heißem p-Xylol, Nitrobenzol, Toluol, Dioxan und Chloroform. In Ligroin, Eisessig und Benzol ist es selbst in der Hitze nur wenig löslich, praktisch unlöslich ist es in Äther, Wasser, Methylalkohol, mittelsiedendem Ligroin und Petroläther.

2,4,5-Triphenylfulven (Formel III)

1 g Triphenylcyclopentadien[1]) vom Schmp. 149–150° werden in 30 ccm Methylalkohol und 25 ccm 40%-ige Formaldehydlösung suspendiert und nach Zusatz von 50 ccm 4%-iger Kaliummethylatlösung 2 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der sich schnell orangerot färbenden Lösung fallen nach Erkalten hellrote Nadeln aus, die nach Waschen mit wäßrigem Methylalkohol meist sofort analysenrein sind. Sie schmelzen bei 148°. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten mittelsiedendes Ligroin, aus dem es in derben gelbroten Nadeln herauskommt, die sich mit braungelber Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. In allen organischen Lösungsmitteln ist es mit intensiv gelbroter Farbe löslich. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangskörper (E) vom fast gleichen Schmelzpunkt zeigt eine Depression von 7° (142°). Ausbeute: 0,97.

0,02497 g Subst.: 0,08605 g CO_2, 0,01382 g H_2O.

$C_{24}H_{18}$ Ber. C 94,11 H 5,89 Gef. C 93,98 H 6,19

2,4,5,6-Tetraphenylfulven[2]) (Formel IV)

2 g 2,4,5-Triphenylcyclopentadien und 4 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 50 ccm Methylalkohol mit 100 ccm 4%-iger K-methylatlösung 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung krystallisiert das 2,4,5,6-Tetraphenylfulven in

[1]) J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. **302**, 236 (1898).

[2]) Dieses Fulven wurde vor vielen Jahren durch W. Schommer im hiesigen chemischen Institut dargestellt.

glänzenden, braunroten Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus Ligroin bei 156° schmelzen und sich mit violettbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Die Lösung nimmt allmählich grünliche Fluorescenz an. Ausbeute: 2,1 g.

0,01950 g Subst.: 0,06712 g CO_2, 0,01049 g H_2O.

$C_{30}H_{22}$ Ber. C 94,24 H 5,76 Gef. C 93,87 H 6,02

Dieses 2,4,5,6-Tetraphenylfulven (IV) ist isomer mit dem bereits beschriebenen 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (IIa). Es wird die ätherische Lösung auch dieses Fulvens durch Einleiten von Chlor momentan entfärbt.

2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven (Formel V)

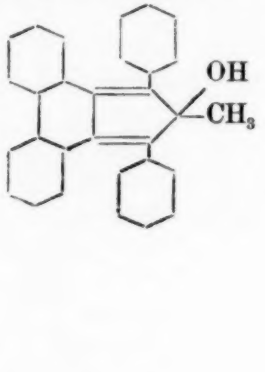
9 g 2,4,5-Triphenylcyclopentadien werden in 12 g Benzophenondichlorid aufgeschlämmt und im Salzbad langsam auf 185—190° erhitzt, wobei sich das Triphenylcyclopentadien allmählich unter Rotfärbung der Benzophenondichloridlösung auflöst. Man hält die Temperatur noch etwa 15 Minuten auf 190—195°, läßt erkalten, worauf 16 g violettbraune Substanz ausfallen. Nach Umkrystallisieren aus Äther erhält man braunviolette Nädelchen, die bei 181° schmelzen und sich mit grüner, in dicken Schichten tiefroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 9,9 g.

0,02311 g Subst.: 0,07964 g CO_2, 0,01205 g H_2O.

$C_{36}H_{26}$ Ber. C 94,3 H 5,7 Gef. C 93,99 H 5,84

Dieses 2,4,5,6,6 Pentaphenylfulven (V), welches mit dem beschriebenen 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven (VI) vom Schmelzpunkt 201° isomer ist, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit tiefroter Farbe. Einleiten von Chlor in die Ätherlösung dieses Fulvens bewirkt sofortige Farbaufhellung.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol



Zu dem wie üblich dargestellten 10-fachen Grignardüberschuß, bereitet aus 30 g Methylbromid und 5 g Magnesiumspänen in 200 ccm abs. Äther, gibt man 7 g Phencyclon auf einmal hinzu, worauf sich die Grignardlösung unter Aufschäumen gelblich-orange färbt. Nach 4-stündigem Kochen wartet man noch 24 Stunden und zersetzt dann mit Eis und verd. Salzsäure. Das gelbe, aus Äther mit Petroläther gefällte Rohprodukt wird aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert und bildet feine, verfilzte, gelbe Nädelchen, die bei 231—232° schmelzen und sich mit violettroter, bald braun werdender Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 3,9 g.

0,01403 g Subst.: 0,04653 g CO_2, 0,00696 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O$	Ber.	C 90,5	H 5,5
	Gef.	„ 90,45	„ 5,55

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-fulven (Formel VIII)

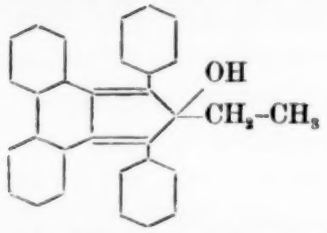
4 g 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol vom Schmp. 231—232° werden in wenig Eisessig aufgeschlämmt, zum Sieden erhitzt und während mehrerer Stunden mit einem lebhaften Strom von trocknem Chlorwasserstoff behandelt, wobei sich die siedende Lösung zunehmend rot färbt und nach Erkalten einen rotbraunen Krystallbrei ausfallen läßt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther, dem man Essigsäureanhydrid zusetzt, schmelzen die orangeroten Nädelchen bei 239—240°. Sie lösen sich mit erst violettroter, später braunrot werdender Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 1,8 g.

0,01534 g Subst.: 0,05314 g CO_2, 0,00727 g H_2O.

$C_{30}H_{20}$	Ber.	C 94,73	H 5,27
	Gef.	„ 94,48	„ 5,31

Dieses Fulven, welches sich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, mit blutroter Farbe löst, addiert in ätherischer Lösung ebenfalls fast momentan Chlor unter vollständiger Entfärbung der roten Lösung. Das Chlorprodukt wurde jedoch nicht weiter untersucht. Das Fulven ist sehr wasserempfindlich und addiert auch in Lösung leicht Chlorwasserstoff.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol

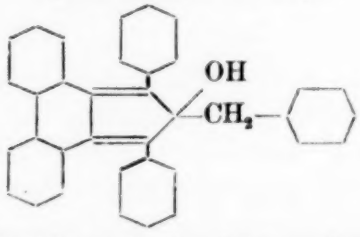


14,5 g Bromäthyl und 3,4 g Magnesiumspäne in 150 ccm abs. Äther, dazu 5 g feingepulvertes Phencyclon. Die Grignardlösung färbt sich unter starkem Aufschäumen gelbbraun, man kocht noch 4 Stunden auf dem Wasserbad und arbeitet nach 24 Stunden in üblicher Weise auf. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin werden feine, fast farblose Nädelchen erhalten, die bei 195° unter vorhergehendem Sintern schmelzen. Das reine Cyclopentadienol löst sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 1,7 g.

0,01467 g Subst.: 0,04843 g CO_2, 0,00798 g H_2O.

$C_{31}H_{24}O$ Ber. C 90,29 H 5,82 Gef. C 90,03 H 6,09

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol,



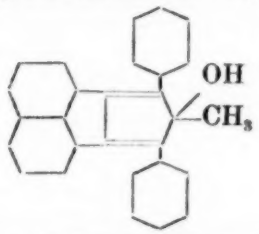
35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspäne in 150 ccm abs. Äther, dazu 10 g gepulvertes Phencyclon. Das in üblicher Weise behandelte Rohcarbinol wird aus Dioxan-methylalkohol umgefällt und liefert dann schöne, gelbliche Nadeln, die bei 271—272° schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure erst mit grüner, bald rot werdender, nach einiger Zeit fast ganz verblassender Farbe. Ausbeute: 3,5 g.

0,01578 g Subst.: 0,05269 g CO_2, 0,00792 g H_2O.

$C_{38}H_{26}O$ Ber. C 91,14 H 5,48 Gef. C 91,07 H 5,62

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie auch bei den anderen bereits erwähnten Cyclopentadienolen.

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol,



Zu einem 9-fachen Grignardüberschuß, bereitet aus 50 g Jodmethyl in 200 ccm abs. Äther sowie 8,4 g Magnesiumspänen gibt man 20 g fein gepulvertes und trocknes Acecyclon auf einmal hinzu. In üblicher Weise behandelt und aus trocknem Äther umkrystallisiert erhält man dieses Cyclopentadienol in Form glänzender goldgelber Blättchen, die bei 197° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen und sich mit violetter Halochromie in konz. Schwefelsäure lösen. In fast allen organischen Lösungsmitteln zeigt sich eine mehr oder weniger starke grüne Fluorescenz. Ausbeute: 10,6 g.

0,03817 g Subst.: 0,12622 g CO_2, 0,01870 g H_2O.

$C_{28}H_{20}O$ Ber. C 90,32 H 5,37 Gef. C 90,19 H 5,48

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-fulven (Formel IX)

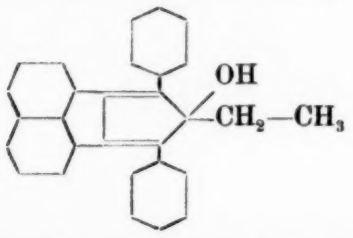
In die siedende Lösung von 10 g 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (XVII) vom Schmelzpunkt 197° in 100 ccm Eisessig leitet man 1 Stunde lang trocknen Chlorwasserstoff, wobei sich die Lösung allmählich tief rotviolett färbt. Nach Erkalten ist das Fulven fast quantitativ und analysenrein in Form glitzernder rotvioletter Nadeln ausgefallen, die bei 225—226° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe lösen. Ausbeute: 8 g.

0,03674 g Subst.: 0,12769 g CO_2, 0,01697 g H_2O.

$C_{28}H_{18}$ Ber. C 94,9 H 5,1 Gef. C 94,78 H 5,17

Die tiefrote ätherische Lösung dieses Diphenyl-naphthylenfulvens wird durch Einleiten von Chlor sofort entfärbt. Oxydation mit Perhydrol in alkalischem Dioxan ruft ebenfalls sofortige Entfärbung hervor.

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol,



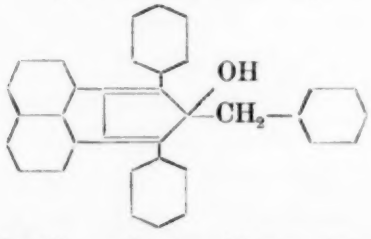
30 g Äthylbromid und 7 g Magnesiumspäne in 150 ccm abs. Äther, dazu 10 g fein gepulvertes Acecyclon. Nach vierstündigem Kochen und Aufarbeitung am anderen Tage erhält man einen stark grün fluorescierenden Ätherauszug, aus dem mit Petroläther das Rohcarbinol als citronengelber Krystallbrei ausgefällt wird. Zur Reinigung löst man in trocknem Benzol und fällt mit warmem Petroläther. Kleine gelbe Nädelchen, die bei 146° unter Schwarzfärbung schmelzen und die sich mit olivbrauner Halochromie in konz. Schwefelsäure auflösen. Ausbeute: 5 g.

0,02580 g Subst.: 0,08512 g CO_2, 0,01342 g H_2O.

$C_{29}H_{22}O$ Ber. C 90,15 H 5,69 Gef. C 89,97 H 5,82

Dieses Cyclopentadienol löst sich ebenfalls in den meisten organischen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz.

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol,



35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspäne in 200 ccm abs. Äther, dazu 10 g fein gepulvertes Acecyclon. Wie beschrieben behandelt und aufgearbeitet, erhält man rotgelben Ätherauszug mit stark grüner Fluorescenz, aus dem mit Petroläther das leuchtend gelbe Carbinol als feinkrystalliner Brei ausgefällt wird. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schöne, gelbe Nadeln, die bei 234—235° unter Schwarz-

färbung schmelzen und sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Bei raschem Erhitzen wird manchmal auch ein höherer Schmelzpunkt bis zu 237—238° gefunden. Ausbeute: 8,6 g.

0,0292 g Subst.: 0,09736 g CO_2, 0,01420 g H_2O.

$C_{34}H_{24}O$ Ber. C 91,07 H 5,35 Gef. C 90,94 H 5,44

Dieses Cyclopentadienol ist lichtempfindlich, es löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Es gibt mit konz. $NaOCH_3$ in Pyridin eine vorübergehende Grünfärbung, die später in Orange übergeht.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Halogen-verschiebungen und -abspaltungen bei aromatischen Halogenverbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren

Von **Hans Meerwein, Paul Hofmann** und **Friedrich Schill**[1])

(Eingegangen am 6. Dezember 1939)

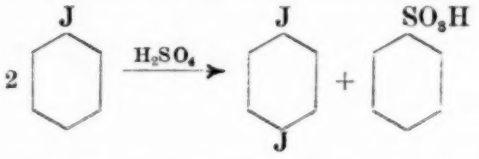
Wanderungen aromatisch gebundener Halogenatome, teils innerhalb desselben Moleküls, teils von einem Molekül zu einem anderen, sind bereits mehrfach beobachtet worden[2]). Sie voll-

[1]) Diss. Marburg 1939.

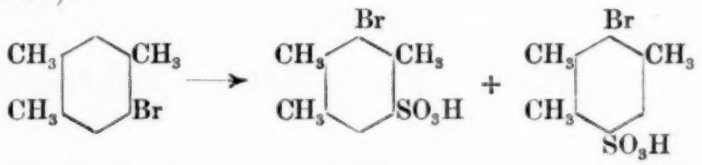
[2]) Wir geben nachstehend eine Zusammenstellung der weit verstreuten Beobachtungen in chronologischer Reihenfolge: Fittig u. Büchner, Liebigs Ann. Chem. **188**, 20 (1853); Fittig, Mager u. Büchner, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1175 (1874); **8**, 362 (1875); Limpricht, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 154 (1877); Herzig, Mh. Chem. **2**, 192 (1881); Dumreicher, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 33, 1866 (1882); Jacobsen, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1221 (1886); **20**, 2837 (1887); **21**, 2824 (1888); **22**, 1580 (1889); Roux, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, Ref. 441 (1886); Neumann, Liebigs Ann. Chem. **241**, 33 (1887); Kürzel, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1586 (1889); Hammerich, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1634 (1890); Bauch, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3117 (1890); Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2318 (1890); Thöl u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1526, 1527 (1892); **26**, 1099, 1105, 1108 (1893); Jackson u. Gallivan, J. Amer. chem. Soc. **18**, 251 (1896); Armstrong u. Wynne, Chem. News **76**, 69 (1897); Kohn u. Müller, Mh. Chem. **30**, 407 (1909); Boyle, J. chem. Soc. London **95**, 1683 (1909); Wheeler u. Liddle, J. Amer. chem. Soc. **42**, 453 (1909); D.R.P. 261270 (Frdl. **11**, 558); D.R.P. 275299 (Frdl. **12**, 415); Nicolet u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **43**, 2081 (1921); **49**, 1796—1810 (1927); Heller, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 793 (1912); Heller u. Müller-Bardorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 497 (1925); Smith u. Moyle, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1676 (1933); **58**, 1 (1936); Lohfert, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1939 (1930); Moyle u. Smith, J. org. Chemistry **2**, 112 (1937); Heilbron, Heslop und Irving, J. chem. Soc. London **1936**, 781; Nenitzescu, Angew. Chem. **1939**, 237; Kränzlein, Aluminiumchlorid in der org. Chemie, 3. Aufl. S. 218 (1939).

ziehen sich meist unter dem Einfluß von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure, wobei die Halogenwanderung sehr häufig mit einer gleichzeitigen Sulfurierung verbunden ist, das Halogenatom also gewissermaßen durch die Sulfogruppe verdrängt wird.

So liefert Jodbenzol beim 2-stündigen Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170—180° neben Jodbenzolsulfosäure p-Dijodbenzol und Benzolsulfosäure (Neumann):



Aus dem 5-Brom-pseudocumol entstehen bei mehrwöchentlicher Behandlung mit schwach rauchender Schwefelsäure die beiden Sulfosäuren des 3-Brom-pseudocumols (Jacobsen):



Ähnlich wie die konz. Schwefelsäure, wenn auch weniger energisch und weniger glatt, wirkt Aluminiumchlorid, in einzelnen Fällen auch konz. Salzsäure. So wird p-Bromanilin, wie Fittig und Büchner schon im Jahre 1853 beobachteten, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° in 2,4-Dibromanilin umgewandelt.

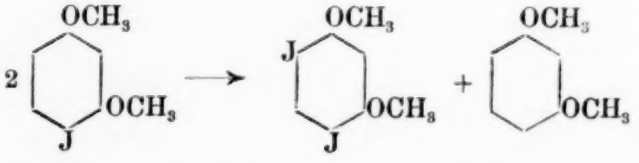
Amidogruppen, Hydroxylgruppen und Methoxylgruppen in o- oder p-Stellung zum Halogenatom, erleichtern dessen Wanderung außerordentlich. Dies kann so weit gehen, daß eine Halogenwanderung auch bei Abwesenheit von Katalysatoren schon durch einfaches Erhitzen erfolgt. So geht p-Bromanilin bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in ein Gemisch von Anilin, 2,4-Dibromanilin und 2,4,6-Tribromanilin über[1]). 1-Amino-4-bromanthrachinon gibt kurze Zeit auf 220° erhitzt 1-Amino-2-bromanthrachinon[2]).

[1]) Fittig, Mager u. Büchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1175 (1874); 8, 362 (1875).

[2]) D.R.P. 275299 (Friedl. 12, 415).

Über den Mechanismus dieser Halogenwanderungen hat man sich bisher keine befriedigende Vorstellung machen können. Da in fast allen Fällen im Verlaufe der Umlagerung freies Halogen auftritt, hat man vielfach angenommen, daß zunächst Halogen abgespalten wird, das sodann in statu nascendi in ein 2. Molekül der betreffenden Halogenverbindung eintritt. Halogenierungen aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Aluminiumchlorid schienen diese Ansicht zu stützen [1]).

Im Verlaufe von Untersuchungen über die Borfluoridverbindungen organischer Substanzen beobachteten wir, daß der 4-Jodresorcin-dimethyläther außerordentlich leicht unter den verschiedensten Bedingungen in ein Gemisch von 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther übergeht:



Übergießt man z. B. den Monojodresorcin-dimethyläther in der Kälte mit Borfluoridätherat, so erfolgt die Umwandlung der leicht löslichen Monojodverbindung in den schwerlöslichen Dijodresorcin-dimethyläther so rasch, daß es überhaupt nicht zur Auflösung der Monojodverbindung kommt. Nach kurzer Zeit ist die Umwandlung nahezu vollständig (Ausbeute 90%).

Auch stark verd. ätherische Lösungen von Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid und Alminiumchlorid bewirken die Umwandlung der Monojodverbindung in die Dijodverbindung schon bei Zimmertemperatur; desgleichen ätherische Salzsäure, ätherische Schwefelsäure, Eisessig-Salzsäure, sowie Lösungen aromatischer Sulfosäuren in Eisessig. Mit Ameisensäure erfolgt die Disproportionierung erst in der Wärme. Auch Phosphorpentoxyd, nicht aber Phosphorsäure bewirkt, wenn auch langsam, die Umwandlung einer

[1]) Neumann, Liebigs Ann. Chem. 241, 82 (1887); Herzig, Mh. Chem. 2, 195 (1881); Nicolet, J. Amer. chem. Soc. 43, 2082 (1921).

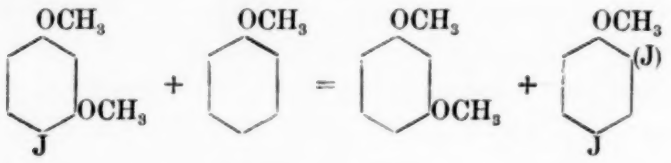
benzolischen Lösung des Monojodresorcin-dimethyläthers in die Dijodverbindung schon bei Zimmertemperatur.

Bei allen diesen Versuchen wurde stets eine mehr oder weniger starke Färbung der Reaktionslösung durch ausgeschiedenes Jod beobachtet. Daß aber das Auftreten von freiem Jod mit der Wanderung des Jodatoms direkt nichts zu tun hat, ließ sich dadurch zeigen, daß sich die Umwandlung des Monojodresorcin-dimethyläthers in die Dijodverbindung mit einer ätherischen Lösung von Borfluoridätherat durchführen ließ, ohne daß dabei erkennbare Mengen von freiem Jod auftraten; die Lösung blieb bis zum Schluß des Versuches vollkommen farblos. Schließlich haben wir nachgewiesen, daß der Resorcin-dimethyläther unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auch in Gegenwart entsprechender Mengen der oben genannten Katalysatoren durch elementares Jod nicht jodiert wird.

Die Umwandlung des Monojodresorcin-dimethyläthers in Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther ist umkehrbar. Sie verläuft, wenn sich nicht die schwerlösliche Dijodverbindung aus dem Gleichgewicht ausscheidet, unvollständig. Die Umkehrbarkeit der Reaktion wird durch folgenden Versuch sehr eindrucksvoll demonstriert. Erwärmt man 3 g Dijodresorcin-dimethyläther mit 10 g Resorcin-dimethyläther und 3 g Trichloressigsäure 5 Stdn. auf 120°, so geht die schwerlösliche Dijodverbindung allmählich in Lösung. Läßt man langsam erkalten, so scheidet sich der größte Teil des Dijodresorcin-dimethyläthers wieder ab. Zersetzt man jedoch das heiße Reaktionsgemisch nach eingetretener Auflösung durch Aufgießen auf Eis, so erhält man bei der Aufarbeitung den Monojodresorcin-dimethyläther in einer Ausbeute von 88%. Auch durch Erwärmen mit Ameisensäure ließ sich, wenn auch nicht so glatt, die gleiche Umwandlung des Dijodresorcin-dimethyläthers in die Monojodverbindung bewirken. Durch einen besonderen Versuch wurde gezeigt, daß eine Jodierung des Resorcindimethyläthers durch elementares Jod unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht eintritt.

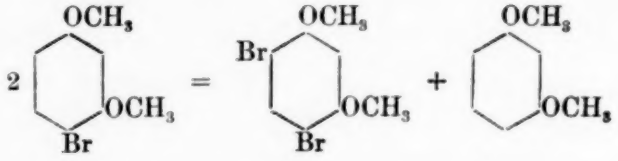
Daß es sich bei den vorstehend beschriebenen Wanderungen von Jodatomen in Wirklichkeit um wahre intermolekular verlaufende Jodierungen handelt, geht auch daraus hervor, daß

man mit Hilfe des Monojodresorcin-dimethyläthers in Gegenwart genannter Katalysatoren andere Verbindungen jodieren kann. So erhält man bei der Einwirkung von Monojodresorcin-dimethyläther auf Anisol in Gegenwart von Trichloressigsäure oder Borfluorid p- und o-(?)-Jodanisol neben Resorcindimethyläther:



In ähnlicher Weise ließ sich, wenn auch nicht so glatt, Phenol mit Monojodresorcin-dimethyläther in Gegenwart von Borfluorid in o-Jodphenol überführen [1]).

Weniger leicht als beim 4-Jodresorcin-dimethyläther erfolgt die analoge Umwandlung des 4-Bromresorcin-dimethyläthers in 4,6-Dibromresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther



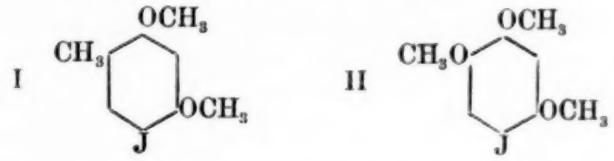
Borfluoridätherat bewirkt diese Umlagerung bei Zimmertemperatur nicht. Wohl aber tritt sie leicht ein, wenn man in die Lösung des Monobromresorcin-dimethyläthers in Borfluoridätherat Borfluorid einleitet. Schon während des Einleitens beginnt die Ausscheidung des schwerlöslichen Dibromresorcin-dimethyläthers; die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 55%.

Noch wesentlich schwieriger erfolgt die Umlagerung des 4-Chlorresorcin-dimethyläthers. Hier muß die Lösung desselben in Borfluoridätherat mit Borfluorid gesättigt und längere Zeit im Einschlußrohr auf 135° erhitzt werden, um

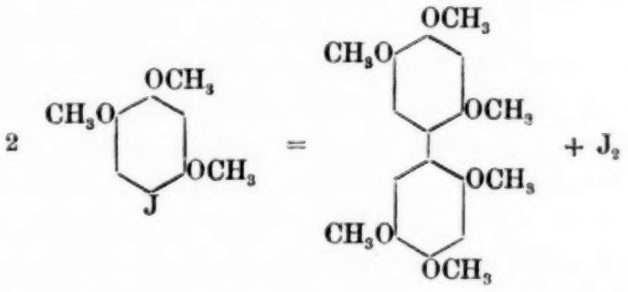
[1]) Eine ähnliche Bromierung von Benzol mit Hilfe von Tribromphenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid beschreiben bereits Kohn und Müller, Mh. Chem. 30, 407 (1909); vgl. auch Roux, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, Ref. 441 (1886) und D.R.P. 261270 (Friedl. 11, 558).

die Umwandlung desselben in ein Gemisch von 4,6-Dichlorresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther zu bewirken.

Ein besonderes Interesse besaß die Untersuchung solcher Derivate des 4-Jodresorcin-dimethyläthers, in denen das Wasserstoffatom in der 6-Stellung, die bei der Umlagerung durch das wandernde Jodatom eingenommen wird, durch andere, nicht abspaltbare Gruppen ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind der 4-Jodkresorcin-dimethyläther (I) und der 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther (II):



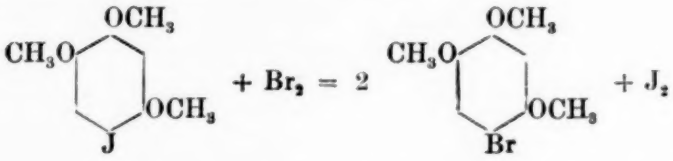
Die Versuche mit dem 4-Jodkresorcin-dimethyläther führten bisher nicht zu durchsichtigen Ergebnissen. Dagegen verläuft die Einwirkung von Borfluorid auf den 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther außerordentlich glatt. Beim Auflösen in Borfluoridätherat geht die Substanz schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten unter quantitativer Abspaltung des Jods in 2,4,5,2′,4′,5′-Hexamethoxydiphenyl über, daß in einer Ausbeute von nahezu 100% isoliert werden konnte:



Auch starke organische Säuren, wie Ameisensäure und die halogenierten Essigsäuren bewirken, teils schon bei Zimmertemperatur, teils beim gelinden Erwärmen eine quantitative Jodabspaltung. So ist die Jodabspaltung beim Erhitzen des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläthers mit einer 4-fach molaren Trichloressigsäure–Tetrachlorkohlenstofflösung auf 70° nach 45 Minuten vollständig, mit Ameisensäure dauert sie bei der gleichen Temperatur etwa 7 Stunden.

Auch ohne Katalysator erfolgt bei höherer Temperatur die Jodabspaltung unter Bildung des Hexamethoxydiphenyls, z. B. beim Kochen des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläthers in Dekalinlösung. Die abgespaltene Jodmenge betrug nach 3 Stunden 20% der berechneten Menge; eine äquivalente Menge Hexamethoxydiphenyl wurde isoliert.

Bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff auf den 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther entsteht in glatter Reaktion unter Verdrängung des Jods durch Brom der 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther:



Dagegen ließ sich ein analoger Ersatz des Jods durch Chlor bisher nicht erzielen. Es entstand lediglich unter Jodabspaltung das Hexamethoxy-diphenyl.

Auffallenderweise gelingt es nicht, mit Hilfe des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther andere Verbindungen, z. B. Anisol oder Resorcindimethyläther zu jodieren, vielmehr wird auch in diesen Lösungsmitteln auf Zusatz selbst ganz geringer Mengen Borfluoridätherat das Jod quantitativ in elementarer Form abgespalten.

Was nun den Mechanismus der Halogenwanderungen anbelangt, so kommt auf Grund der beschriebenen Versuche eine primäre Halogenabspaltung mit nachfolgender Halogenierung eines anderen Moleküls nicht in Frage. Vielmehr handelt es sich um eine direkte Halogenierung mit Hilfe aromatischer Halogenverbindungen, die der Halogenierung mit Stickstoff–Halogenverbindungen, z. B. mit Monochlorharnstoff[1]), Dichloramin T[2]), N-Bromacetamid[3]) und ähnlichen Substanzen durchaus analog ist. Auch der Bindungszustand der Halogenatome ist bei beiden Klassen von Halogenverbindungen der gleiche. Ebenso wie das Stickstoffatom in den Halogen–

[1]) Béhal u. Detoeuf, C. R. **153**, 1229 (1911).
[2]) Pryde u. Soper, J. chem. Soc. London **1931**, 1514.
[3]) Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 51 (1919); **54**, 476 (1921).

Stickstoffverbindungen, so ist auch das Kohlenstoffatom in den zur Halogenwanderung neigenden aromatischen Halogenverbindungen das „negative", das Halogen das „positive" Atom[1]), d. h. das Halogenatom wandert ohne das Elektronenpaar, das es an das Kohlenstoffatom band, also gewissermaßen als Kation. Alle Faktoren, die eine Negativierung des halogentragenden Kohlenstoffatoms, bez. eine Stabilisierung seines Oktetts bewirken, begünstigen die Halogenwanderung. Dies erfolgt einmal durch o- oder p-ständige anionoide, d. h. Elektronen liefernde Gruppen, wie die NH_2-, OH- oder OCH_3-Gruppe, entsprechend den folgenden, am Beispiel des p-Jodanisols wiedergegebenen elektromeren Grenzzuständen[2])

sodann auch unter dem Einfluß der angewandten Katalysatoren. Dieselben gehören sämtlich zu den stark polaren bez. leicht polarisierbaren Verbindungen, die durch ihre polarisierende Wirkung die Ausbildung der polaren, d. h. ein unverbundenes Elektronenpaar aufweisenden Form der Kohlenstoffdoppelbindung begünstigen. Der Vorgang der Halogenwanderung läßt sich daher durch das folgende allgemeine Schema wiedergeben:

Das „positive" Halogenatom tauscht seinen Platz mit dem „positiven" Wasserstoffatom. Ob es sich bei den Halogen-

[1]) Vgl. auch Nicolet und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2081 (1921); **49**, 1796—1810 (1927).

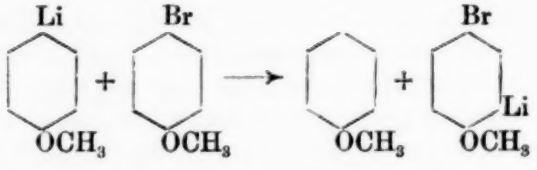
[2]) Vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, 1938, 89. Die Alkylgruppen erhöhen, da sie eine geringere Elektronenaffinität besitzen als das Wasserstoffatom, verglichen mit diesem also elektronenabstoßend wirken, die Elektronendichte an sämtlichen C-Atomen des Benzolkerns. Ihre Wirkung ist erheblich schwächer als diejenige der anionoiden Gruppen. Das 4-Jod-m-xylol konnte daher nur unter sehr energischen Bedingungen (mehrtägige Behandlung mit Aluminiumchlorid) und mit sehr mäßigen Ausbeuten in 4,6-Dijod-m-xylol übergeführt werden; vgl. Robinson, Soc. of Dyers and Colourists 1934, 70.

wanderungen im selben Molekül, z. B. bei dem S. 267 erwähnten Übergang des 1-Amido-4-Brom-anthrachinons in das 1-Amido-2-Brom-anthrachinon um einen intramolekularen oder um einen intermolekularen Austausch des Halogen- und Wasserstoffatoms entsprechend dem folgenden Schema

handelt, kann vorerst noch nicht entschieden werden. Die polarisierende Wirkung des „negativen" Kohlenstoffatoms auf das Halogenatom wächst mit dessen Polarisierbarkeit, d. h. also vom Fluor bis zum Jod. Die Halogenverschiebung erfolgt daher am leichtesten bei den Jodverbindungen, am schwierigsten bei den Fluorverbindungen.

Der positive Charakter der Halogenatome in den zur Halogenwanderung neigenden aromatischen Halogenverbindungen, d. h. ihre Neigung, sich als Halogenkation abzuspalten, äußert sich auch darin, daß sie zu Reaktionen, bei denen das Halogen als Anion austreten muß, nicht oder kaum befähigt sind. So werden z. B. aus dem 4-Jodresorcindimethyläther beim 9-stündigen Erhitzen mit 20%-iger alkoholischer Kalilauge auf 160° nur 7,7% des Jods abgespalten, wobei es noch zweifelhaft ist, ob es sich hierbei um eine wirkliche Umsetzung mit der alkoholischen Lauge oder nur um eine thermische Jodabspaltung handelt.

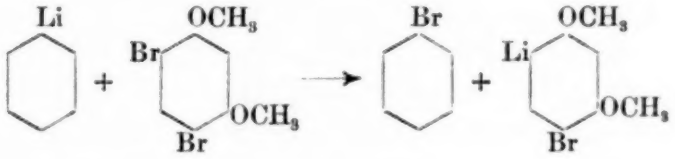
Ein Gegenstück zu den vorstehend beschriebenen Halogenwanderungen stellt die kürzlich von Wittig und Pockels[1]) beobachtete Austauschreaktion zwischen Lithiumarylen und anderen aromatischen Verbindungen dar. So entsteht bei der Einwirkung von p-Lithiumanisol auf p-Bromanisol das Lithiumbromanisol und Anisol:



[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1903 (1938); 72, 89, 884 (1939).

Auch hier handelt es sich um eine kationische Austauschreaktion, die ganz analog wie die Halogenwanderungen zu formulieren ist:

Dies zeigt sich besonders deutlich an dem von den gleichen Forschern beobachteten Fall, in dem ein Lithiumatom mit einem Halogenatom seinen Platz wechselt:



Da es sich hierbei um einen Austausch kationischer Atome handelt, die mit ihrem Elektronensextett, d. h. unter Hinterlassung des einen Elektronenpaares, vom Benzolkern abgelöst werden, ist es leicht verständlich, daß ein Zusammentritt der beiden Atome unter Bildung von Lithiumbromid nicht eintreten kann. Die interessante Beobachtung von Wittig ist also eine willkommene Bestätigung der entwickelten Auffassung von dem Mechanismus der Halogenwanderungen bei aromatischen Halogenverbindungen.

Beschreibung der Versuche

Umwandlung des 4-Jodresorcin-dimethyläthers in 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther

Der 4-Jodresorcin-dimethyläther wurde nach der Vorschrift von Kauffmann und Kieser[1]) durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Resorcindimethyläther dargestellt. Vor der Destillation des Rohprodukts ist das Quecksilberjodid durch wiederholtes Ausschütteln der ätherischen Lösung mit einer konz. Natriumjodidlösung sorgfältig zu entfernen, da dasselbe bei der Siedetemperatur bereits eine teilweise Um-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2334 (1912).

wandlung des Monojodresorcin-dimethyläthers in die Dijodverbindung bewirkt. Wir fanden für den reinen 4-Jodresorcin-dimethyläther den Sdp.$_{14}$ 163° und den Schmp. 42°. Der Äther ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird am besten aus 85%-igem Methylalkohol umkrystallisiert.

Wir geben nachstehend eine Reihe typischer Umwandlungen des 4-Jodresorcin-dimethyläthers in den 4,6-Dijodrescorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren. Die Aufarbeitung der Versuche geschah folgendermaßen: Man filtriert von dem schwerlöslichen Dijodresorcin-dimethyläther ab, zerstört im Filtrat den Katalysator durch Behandlung mit Eis und Sodalösung und nimmt den entstandenen Resorcindimethyläther und die unveränderte Monojodverbindung in Äther auf. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum fraktioniert, wobei man als Destillationsrückstand meist noch etwas Dijodresorcin-dimethyläther erhält, der im Resorcindimethyläther gelöst geblieben war.

Der 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In der Wärme löst er sich in Äthylenchlorid und Acetylentetrachlorid, weniger leicht in Methylenchlorid. Aus Äthylenchlorid erhält man gut ausgebildete Würfel vom Schmp. 200—202°[1]).

37,55 mg Subst.: 12,05 ccm n/10-Thiosulfat. — 147,04 mg Subst.: 178,63 mg AgJ.

$C_8H_8O_2J_2$ Ber. OCH_3 16,05 J 65,10 Gef. OCH_3 16,05 J 65,67

1. 10 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden mit 20 ccm Borfluorid-ätherat übergossen und 18 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Umwandlung in die schwerlösliche Dijodverbindung erfolgt so rasch, daß eine vollständige Auflösung der Monojodverbindung nicht eintritt. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten: 5,8 g 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther vom Schmp. 200° = 80% d. Th., 2,9 g Resorcindimethyläther vom Sdp.$_{16}$ 85° bis 105°.

---

[1]) H. Lund, J. Amer. chem. Soc. 49, 1348 (1927).

Bei zwei weiteren analog durchgeführten Versuchen betrug die Ausbeute an Dijodresorcin-dimethyläther 85 bzw. 91% d. Th.

Bei diesen Versuchen färbt sich das Reaktionsgemisch infolge eintretender Jodabspaltung schwach rötlich. Verdünnt man das Borfluoridätherat mit dem gleichen Volumen Äther, so erfolgt die Umwandlung der Monojodverbindung in die Dijodverbindung zwar erheblich langsamer, vollzieht sich jedoch ohne erkennbare Jodabspaltung.

1 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in 1,5 ccm Äther gelöst und mit 1,5 ccm Borfluoridätherat versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der Dijodverbindung. Noch nach 20 Minuten ist die Lösung vollkommen farblos. Durch Abfiltrieren wurden 0,2 g 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther vom Schmp. 195—196° erhalten.

2. 5 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in 12,5 ccm Äther gelöst, mit 0,08 ccm Titantetrachlorid versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Erhalten: 1,9 g Dijodresorcin-dimethyläther = 50% d. Th.

3. 1 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in 2,5 ccm Äther gelöst, mit einer Auflösung von 0,35 g Aluminiumchlorid in 5 ccm Äther versetzt und 11 Tage stehen gelassen. Erhalten: 0,45 g Dijodresorcin-dimethyläther = 61% d. Th.

4. 2 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in 20 ccm Ameisensäure gelöst und 20 Minuten auf 96° erwärmt. Erhalten: 0,7 g Dijodresorcin-dimethyläther = 48% d. Th.

5. 10 g 4-Jodresorcin-dimethyläther, in 25 ccm 10%-iger ätherischer Salzsäure gelöst, ergaben nach achttägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur: 3,1 g Dijodresorcin-dimethyläther = 42% d. Th. und 1,2 g Resorcindimethyläther; 5 g Monojodverbindung wurden zurückgewonnen.

6. 1 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in einer gesättigten Lösung von Chlorcymolsulfosäure in Eisessig gelöst und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Erhalten: 0,53 g Dijodresorcin-dimethyläther = 73% der Theorie.

7. Etwa 0,5 g Phosphorpentoxyd werden i. V. auf die Außenwand eines wassergekühlten Reagenzglases sublimiert und das Rohr unter sorgfältigem Ausschluß der Feuchtigkeit in eine Lösung von 2 g 4-Jodresorcin-dimethyläther in 5 ccm Benzol eingetaucht. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 15 Stunden beginnt die Abscheidung der Dijodverbindung. Bei der Aufarbeitung nach 14 Tagen wurden 0,8 g Dijodresorcin-dimethylähter = 54 % d. Th. erhalten.

Umsetzung des 4,6-Dijodresorcin-dimethyläthers mit Resorcin-dimethyläther zum 4-Jodresorcindimethyläther

a) 3 g 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther werden mit einer Auflösung von 3 g Trichloressigsäure in 10 g Resorcindimethyläther 5 Stunden auf 120° erhitzt, wobei vollständige Lösung eintritt. Man zersetzt das Reaktionsgemisch, ohne es abkühlen zu lassen, durch Aufgießen auf Eis, nimmt mit Äther auf, trocknet und destilliert im Vakuum. Erhalten: 3,5 g 4-Jodresorcin-dimethyläther = 88 % d. Th.; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus 85 %-igem Methylalkohol 40°.

b) 10 g 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther wurden mit 18 g Resorcindimethyläther und 50 ccm Ameisensäure 2 Stunden auf 90—95° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und lieferte 1,6 g Monojodresorcin-dimethyläther = 10 % d. Th.

Umsetzung des 4-Jodresorcin-dimethyläthers mit Anisol zu p- und o(?)-Jodanisol und Resorcindimethyläther

20 g 4-Jodresorcin-dimethyläther, 100 ccm Anisol und 20,7 g Trichloressigsäure werden 9 Stunden auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird hierauf sofort mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung versetzt und ausgeäthert. Die im Verlaufe der Reaktion abgespaltene Jodmenge entsprach 0,2 ccm n/10-Thiosulfat. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand ergab nach wiederholtem Fraktionieren:

86,3 g Anisol, $Sdp._{14}$ 50°,
7,7 g o- und p-Jodanisol, $Sdp._{12-14}$ 105—150°,
4,6 g Resorcindimethyläther, $Sdp._{12}$ 98—105°,
0,6 g Monojodresorcin-dimethyläther, Schmp. 37—39°.
1,5 g Dijodresorcin-dimethyläther, Schmp. 190—195°.

Durch nochmaliges Fraktionieren der Jodanisolfraktion und Abzentrifugieren wurden erhalten:

4,4 g p-Jodanisol, Schmp. 49—51°[1]),
1,8 g eines Öles, das wahrscheinlich zur Hauptsache aus o-Jodanisol bestand (Jodgehalt 41,1 %, ber. 54,3 %).

Analyse des p-Jodanisols: 0,1724 g Subst.: 0,17382 g AgJ.
C_7H_7OJ Ber. J 54,3 Gef. J 54,5

Umsetzung des 4-Jodresorcin-dimethyläthers mit Phenol zu o-Jodphenol und Resorcin-dimethyläther

Eine Mischung von 20 g 4-Jodresorcin-dimethyläther, 78 g Phenol, 100 ccm Chloroform und etwa 8 g Borfluorid läßt man 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Man zersetzt das Reaktionsgemisch mit Eis und Natriumacetatlösung, trennt die Chloroformlösung ab und schüttelt die phenolischen Bestandteile mit Alkali aus. Die Chloroformlösung ergab bei der Destillation 6,5 g Resorcindimethyläther (ber. OCH_3 44,0, gef. 44,5). Aus der alkalischen Lösung wurden die phenolischen Bestandteile in der üblichen Weise isoliert und ergaben 1 g einer Fraktion vom $Sdp._{12}$ 90—100°, die beim Abkühlen größtenteils krystallisierte. Nach dem Abpressen auf Ton erwiesen sich die Krystalle durch ihren Schmp. 40—41°, den charakteristischen Geruch und die Analyse als o-Jodphenol[2]).

0,10374 g Subst.: 0,1124 g AgJ.
C_6H_5OJ Ber. J 57,7 Gef. J 58,6

Umwandlung des 4-Bromresorcin-dimethyläthers in 4,6-Dibromresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther

8 g 4-Bromresorcin-dimethyläther [$Sdp._{18}$ 153—155°. Schmp. 25—26°[3])] werden in 6 ccm Borfluoridätherat gelöst

[1]) Reverdin, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1000 (1896).
[2]) Noelting u. Wrzesinski, Ber. dtsch. chem Ges. 8, 820 (1875).
[3]) Wittig, Dröge u. Pöckels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1903 (1938).

und unter Eiskühlung 70 Minuten lang Borfluorid eingeleitet. Dabei beginnt bereits nach wenigen Minuten die Abscheidung des schwerlöslichen 4,6-Dibromresorcin-dimethyläthers in Form farbloser Krystalle. Nach 15 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit Sodalösung zersetzt, die Krystalle abfiltriert (3,5 g) und die ätherische Lösung nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers der Destillation unterworfen. Hierbei wurden 1,1 g Resorcindimethyläther vom $Sdp._{15}$ 99° erhalten. Aus dem Destillationsrückstand gewinnt man noch 0,45 g Dibromresorcindimethyläther, so daß die Gesamtausbeute an dieser Verbindung 4 g = 73 % d. Th. beträgt. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Äther 140—141°[1]).

0,0156 g Subst.: 0,02512 g CO_2, 0,00621 g H_2O.

$C_8H_8O_2Br_2$ Ber. C 44,24 H 4,18 Gef. C 44,09 H 4,45

Umwandlung des 4-Chlorresorcin-dimethyläthers in 4,6-Dichlorresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther

In eine Auflösung von 4-Chlorresorcin-dimethyläther [Siedepunkt$_{16}$ 132°, Literaturangabe $Sdp._{16}$ 135—137°[2])], die sich in einem Bombenrohr befindet, leitet man etwa $^1/_2$ Stunde bei — 70° Borfluorid ein. Hierbei entsteht eine sehr labile Molekülverbindung im Molverhältnis 1:1. Das Rohr wird nach dem Zuschmelzen 55 Minuten auf 132—139° erhitzt, wobei Temperatur und Erhitzungsdauer genau eingehalten werden müssen, da sonst leicht völlige Verharzung eintritt. Der Rohrinhalt wird mit Eis und Sodalösung zersetzt, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen durch eine 15 cm hohe Säule von Aluminiumoxyd, die mit 3 cm Tierkohle überschichtet ist, filtriert. Das Filtrat lieferte nach dem Abdampfen des Äthers bei der Destillation 3,5 g 4,6-Dichlorresorcin-dimethyläther vom $Sdp._{0,15}$ 100—110° in Form eines rasch erstarrenden Öls. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 112—113°, Literaturangabe[3]) 116—117° bzw. 118°.

---

[1]) Lock u. Nottes, C. 1926, II 1533.

[2]) v. Auwers u. Pohl, Liebigs Ann. Chem. 405, 278 (1914).

[3]) Dieselben, a. a. O. S. 279; Moore, Day u. Suter, J. Amer. chem. Soc. 56, 2458 (1934).

0,016 g Subst.: 0,02773 g CO_2 und 0,00592 g H_2O.

$C_8H_8O_2Cl_2$ Ber. C 46,39 H 3,9 Gef. 47,3 H 4,1

Der nebenher entstandene Resorcindimethyläther wurde in diesem Falle nur durch den charakteristischen Geruch nachgewiesen.

Umwandlung des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther in 2,4,5,2′,4′,5′-Hexamethoxydiphenyl

Die Darstellung des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläthers erfolgte analog derjenigen des 4-Jodresorcin-dimethyläthers. In eine Lösung von 168 g Oxyhydrochinon-trimethyläther[1]) in 250 ccm Methylalkohol trägt man portionsweise abwechselnd 254 g Jod und 210 g Quecksilberoxyd ein. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von A-Kohle und etwas Kupferpulver. Der 5-Oxyhydrochinon-trimethyläther bildet farblose Krystalle vom Schmp. 70—71°; er löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, in der Hitze auch in Alkohol und Eisessig.

122,6 mg Subst.: 95,59 mg AgJ.

$C_9H_{11}O_3J$ Ber. J 43,18 Gef. J 43,13

5,84 g 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther ($^2/_{100}$ Mol) werden mit 10 ccm Borfluoridätherat übergossen und 5 Minuten im verschlossenen Kolben geschüttelt. Das Jod scheidet sich fast sofort in Form schwarzer Krystalle ab. Eine Jodtitration ergab 2,34 g Jod entsprechend 95% der theoretisch berechneten Menge. Die nach der Entfernung des Jods erhaltenen farblosen Krystalle werden abgesaugt, mit Sodalösung gewaschen und in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren 3,3 g 2,4,5,2′,4′,5′-Hexamethoxydiphenyl, entsprechend 100% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 176 – 177°, in Übereinstimmung mit der Literaturangabe[2]). Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, die beim Verdünnen in Grün umschlägt und schließlich ganz verschwindet.

---

[1]) Bargellini, Gazz. chim. ital. 41, II, 35.

[2]) Schüler, Arch. d. Pharm. 245, 263.

Ebenso wie Borfluorid bewirken starke organische Säuren die Jodabspaltung aus dem Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther. Mit Eisessig erfolgt sie bei 100° nicht, wohl aber mit Ameisensäure und den halogenierten Essigsäuren.

1. 1,47 g Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther wurden in 100 ccm Ameisensäure gelöst und in Portionen von je 10 ccm in verschlossenen Röhrchen auf 75° erhitzt. Die Jodabspaltung betrug nach 1 Stunde 60, nach 2 Stunden 73, nach 4 Stunden 86 und nach 7 Stunden 96%.

2. 1,47 g Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther wurden in einer Mischung von 100 g Trichloressigsäure und 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Jodabspaltung setzt schon bei Zimmertemperatur ein. Sie betrug nach 5 Stunden etwa 30%. Beim Erhitzen auf 70° war die Jodabspaltung nach 45 Minuten praktisch vollständig.

Auch ohne Katalysator erfolgt die Jodabspaltung aus dem Oxy-hydrochinon-trimethyläther beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln.

1,47 g Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther wurden in 1,6 ccm Dekalin gelöst und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die abgespaltene Jodmenge betrug 20% der theoretisch berechneten Menge. Bei der Aufarbeitung der Dekalinlösung wurden 0,2 g eines noch nicht ganz reinen Hexamethoxydiphenyls vom Schmp. 170—172° erhalten.

Einwirkung von Brom und Chlor auf den 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther

2,96 g 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther ($^1/_{100}$ Mol. werden in möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 100 ccm einer n/10-Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung versetzt. Die Abscheidung von Jod beginnt sofort. Nach 80 Minuten wurde mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Jod nach Zusatz von Jodkalium titriert; Verbrauch 101,7 ccm n/10-Thiosulfat. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs erhält man 2,3 g 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther vom Schmp. 46—48°, entsprechend 93% d. Th. Das nach dem Umkrystallisieren aus Acetylentetrachlorid erhaltene

reine Produkt zeigt den Schmp. 54—55° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben [1]).

Bei der Einwirkung einer Chlor–Tetrachlorkohlenstofflösung auf den 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther wird gleichfalls sofort Jod ausgeschieden. Das Chlor verschwindet jedoch hierbei nur zum Teil. Als Reaktionsprodukt konnte lediglich Hexamethoxydiphenyl in einer Ausbeute von 67% d. Th. isoliert werden.

---

[1]) Fabinyi u. Szeki, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2680 (1910).

Mitteilung aus der Abteilung für chemische Technologie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig

Nachtrag zu meiner Mitteilung

Zur Verwendung der Hempelschen Vierkugel-Gaspipetten [1])

Von **Leopold Wolf**

(Eingegangen am 11. Dezember 1939)

In der zitierten, kürzlich veröffentlichten Mitteilung wurde von mir eine durch einen Rohransatz an der zweiten Pipettenkugel modifizierte 4-Kugel-Gaspipette beschrieben, deren praktische Verwendbarkeit insbesondere auch für die Absorption von Kohlen-monoxyd näher erläutert wurde.

Die Pipetten-Konstruktion an sich ist indessen schon vor langer Zeit empfohlen worden [2]), was mir bei der Literaturdurchsicht leider entgangen ist.

Für einen freundlichen diesbezüglichen Hinweis spreche ich auch hierdurch Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Menzel, Dresden, meinen verbindlichsten Dank aus.

[1]) J. prakt. Chem. [2] **153**, 263 (1939).
[2]) H. Fleißner-Przibram, Chem. Ztg. **32**, 770 (1908).

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 4.
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 154, Heft 11—12 30. Januar 1940

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Umsetzungen von Äthern mit Chrom-(II)-haloiden

Von **Fr. Hein** und **H. Kraft**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1939)

Zusammen mit H. Farl und H. Bär konnte der eine von uns zeigen, daß das reaktionsfähige Chlorid und das ebenso aktive Bromid des zweiwertigen Chroms mit Diäthyläther unter Zersetzung des Äthers reagieren und dabei z. T. farbige Lösungen bilden[1]). Dieser Vorgang wurde genauer untersucht und gefunden, daß das Chrom-(II)-salz am Sauerstoff des Äthers angreift unter Übergang des Chroms von der 2- zur 3-wertigen Stufe.

$$2\,CrX_2 + 2\,C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow 2\,CrX_2OC_2H_5 + C_4H_{10} \quad (?)$$

Die Verbindung $CrX_2OC_2H_5$ — man könnte sie mit den wasserlöslichen basischen Salzen CrX_2OH vergleichen — ist in Äther löslich. Farl hat versucht, durch Verdunsten des Äthers diese Chromverbindungen in analysenfähiger Form zu fassen, er erhielt aber nur gelatineähnliche, amorphe Massen, die sich sehr schnell veränderten. Dagegen gelang es, durch Zusatz von Aminen, z. B. durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung, charakteristische Komplexsalze herzustellen. Auf diese Weise war es möglich, die Chromverbindung quantitativ auszufällen und in Komplexe von z. B. der Form

$$[CrX_2OC_2H_5(NH_3)_2]$$

überzuführen.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen sollte es nun sein, festzustellen, ob auch andere Äther mit den Chrom-(II)-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1418 (1930).

halogeniden reagieren, um so bei geeigneter Wahl der Äther eventuell weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus der Umsetzung zu gewinnen. Aus diesen Überlegungen heraus sind, aufbauend auf den Farlschen Ergebnissen, die folgenden Untersuchungen entstanden, die speziell die Einwirkung von Chrom-(II)-haloiden auf Dioxan, Benzyläthyläther und Methyläther zum Gegenstand hatten.

Es sei ausdrücklich betont, daß im Rahmen dieser Arbeit die anorganischen Reaktionsprodukte und ihre Komplexderivate im Vordergrunde des Interesses standen; demgemäß befaßten wir uns nicht mit den mutmaßlich gleichzeitig entstehenden Kohlenwasserstoffen, zumal im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit organischer Radikale der Art, wie sie hier intermediär auftreten können, komplizierte Gemische zu erwarten waren, deren Aufbereitung besondere Methoden erfordert hätten.

I. Allgemeiner Teil

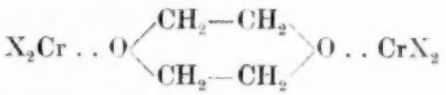
a) Einwirkung von Chrom-(II)-haloiden auf Dioxan

Das Chrom-(II)-salz wurde in ganz analoger Weise, wie es Farl[1]) für den Äthyläther beschrieb, mit Dioxan unter sorgfältigem Ausschluß von Luft angesetzt und einige Tage stehen gelassen. Das Dioxan nahm bald, je nachdem, ob das Chlorid oder Bromid zur Verwendung kam, eine olivgrüne bzw. rötlich-braune Färbung an, die sich allmählich mehr und mehr vertiefte. Hierbei schien nach einiger Zeit ein gewisser Sättigungsgrad erreicht zu werden.

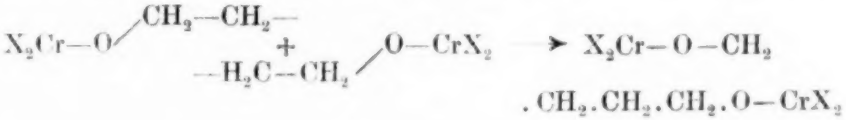
Wie verläuft nun hier die Reaktion? Nach Farls Beobachtungen wird der Äther vom Chrom-(II)-halogenid am Sauerstoff unter Bildung von Alkoholat und Kohlenwasserstoff angegriffen. Das Chrom geht hierbei von der 2- in die 3-wertige Stufe über. Analog wird sich die Umsetzung beim Dioxan abspielen. Dieses ist nun ein Äther von ringförmiger Struktur. Infolgedessen liegt hier die Angelegenheit etwas komplizierter, zumal das Dioxan im Gegensatz zum Äthyläther zwei Sauerstoffatome aufweist und darum verschiedene Reaktionsmöglichkeiten offen läßt. Auch hier ist anzunehmen, daß das Chrom-(II)-salz mit dem Sauerstoff in Wechselwirkung tritt, wobei wahr-

[1]) H. Farl, Diss. Leipzig 1929, S. 8.

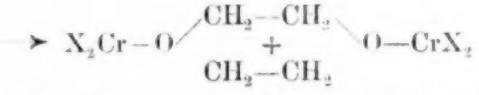
scheinlich primär eine Dioxan-Komplexverbindung beistehender Konstitution entstehen wird.



Diese Zwischenverbindung scheint sich sehr rasch zu zersetzen, wobei der Ring aufgespalten wird; dieses könnte au zwei verschiedene Arten geschehen. Einerseits könnte über die Zwischenstufe von freiem, nur an Chrom-(II)-haloi d ge bundenen Radikalen ein Tetramethylenglykolat entstehen:



Bei dieser Reaktion würde also das ganze Dioxanmolekül für die Bildung des Alkoholates in Anspruch genommen werden, ohne daß als Nebenprodukt ein Kohlenwasserstoff auftreten könnte. Es zeigte sich jedoch, daß die Umsetzung nicht in diesem Sinne verläuft. Die Tatsache, daß bei der Oxydation des fraglichen Glykols mit Salpetersäure nicht Bernsteinsäure, wie es beim Tetramethylenglykol hätte der Fall sein müssen, sondern nur Oxalsäure entstand, stützt vielmehr folgenden Reaktionsverlauf:



Der Ring wird aufgespalten unter gleichzeitiger Entstehung von Äthylenglykolat und Äthylen bzw. dessen Polymerisationsprodukten.

Bei einer Umsetzung im Sinne dieser Formulierung muß ein konstantes Verhältnis Chrom : Halogen = 1 : 2 auftreten Jedoch sind häufig analytisch sehr beträchtliche Abweichungen nach oben festgestellt worden. Hieraus folgt, daß neben dieser Reaktion noch eine weitere verläuft, die zu einem halogenärmeren Produkt führt. Dafür bestehen wiederum verschiedene Möglichkeiten.

Einmal könnte eine Umsetzung folgender Art stattfinden

Der Vorgang wäre nicht ohne Parallele. So reagieren Silicium- und Titantetrachlorid mit Äther in gewissem Grade ähnlich; z. B.:

$$SiCl_4 + C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow SiCl_3OC_2H_5 + C_2H_5Cl\ ^{1}).$$

Auch Bortrichlorid reagiert mit Äther[2]). Hier gelang es sogar unter Kühlung zuerst eine Molekülverbindung zu fassen, die erst beim Erwärmen auf etwa 80° Chloräthyl abspaltet und in Dichlorboräthylat übergeht. An und für sich wäre eine ähnliche Reaktion beim Chrom-(II)-haloid nicht undenkbar, wenn auch ein weitgehender Unterschied zwischen diesem einerseits und Silicium-, Titantetrachlorid sowie Bortrichlorid andererseits besteht. Während nämlich das Chrom-(II)-haloid eine Verbindung von Salzcharakter ist, sind die Chloride des Siliciums, Titans und Bors als Säurechloride von allerdings sehr schwachen Säuren aufzufassen. Infolgedessen wird auch vermutlich beim Chrom-(II)-haloid eine Reaktion im Sinne der obigen Formulierung viel schwerer durchführbar sein.

Wahrscheinlicher ist es, daß das Auftreten halogenärmerer Reaktionsprodukte von der Zubereitung des Chrom-(II)-haloides bedingt wird. Bereits Farl hatte die Beobachtung gemacht, daß bei hinreichend langer Einwirkung von Wasserstoff auf Chrom-(III)-chlorid die Chrom-(II)-Stufe nicht nur quantitativ erreicht, sondern sogar erheblich unterschritten wurde[3]). Bei der Deutung wurde die Möglichkeit von Chrom-(I)-chlorid-Beimengungen erwogen, zumal durch andere Versuche die Existenz von Chrom-(I)-verbindungen wahrscheinlich geworden war.

Bei dieser Sachlage könnten folgende Reaktionen in beliebigem Verhältnis nebeneinander verlaufen sein, je nach dem Grade der Beimengung vom Chrom-(I)-haloid.

$$2\ CrX_2 + O\begin{<}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{>}O \longrightarrow X_2Cr—OCH_2CH_2O—CrX_2 + C_2H_4\ (?)$$

$$2\ CrX_1 + 2\ OC_4H_8O \longrightarrow X_1Cr(OCH_2 \cdot CH_2O)_2CrX_1 + 2\ C_2H_4\ (?)$$

Jedoch vermochten die analytischen Ergebnisse auch diese Formulierung nicht zu bestätigen. Vielmehr scheint es, als

[1]) Kipping, J. chem. Soc. London **1927**, 2734; Bedson, Liebigs Ann. Chem. **180**, 236 (1876).

[2]) E. Wiberg u. Sütterlin, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 22 (1931).

[3]) Vgl. auch Moberg, J. prakt. Chem. **44**, 322 (1848).

ob in der Nebenreaktion folgender Verlauf angenommen werden muß:

$$2\,Cr + 3\,OC_4H_8O \rightarrow Cr{-}(OCH_2{\cdot}CH_2O)_3{-}Cr + 3\,C_2H_4\ (?)$$

Dem Chrom-(II)-salz wäre demnach also scheinbar metallisches Chrom beigemengt. Seine Entstehung wäre auch einzusehen. Unter dem Einfluß der hohen Temperatur (knapp 600°) könnte primär auftretendes Chrom-(I)-salz unter Disproportionierung in Chrom-(II)-haloid und freies Chrom zerlegt worden sein. Dieses Metall könnte unter Umständen, da es offenbar in feinverteilter Form vorliegen wird, eine so beträchtliche Reaktionsfähigkeit besitzen, daß sogar Äther dadurch zersetzt werden. Das freie Chrom müßte aber, nach den analytischen Ergebnissen z. T. in recht beträchtlichen Mengen vorhanden sein, und darum müßte das Chrom-(II)-salz eine dunkelgraue, fast schwarze Farbe haben. Dieses war jedoch nie der Fall; das Salz war höchstens etwas graustichig. Und so bleibt nur die Annahme übrig, daß das Chrom-(II)-haloid als Fremdbestandteil in erster Linie Chrom-(I)-haloid, möglicherweise als Verbindung CrX, CrX_2 enthält. Dieses Chrom-(I)-salz scheint nun mit dem Äther unter Disproportionierung folgendermaßen zu reagieren:

$$4\,CrX_1 + 4\,O\!\left<\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}\right>\!O \rightarrow X_2Cr{-}OCH_2CH_2O{-}CrX_2$$

$$+\ Cr{-}(OCH_2{\cdot}CH_2O)_3{-}Cr + 4\,C_2H_4\ (?)$$

Wie aus den analytischen Angaben im experimentellen Teil hervorgeht, war das Verhältnis von Chrom zn Halogen sehr wechselhaft. Hierfür gibt es eine einfache Erklärung: Bei der Darstellung des Chrom-(II)-chlorides wurde das Chrom-(III)-salz in einem wagrechten Rohr (aus Quarz oder schwer schmelzbarem Glas) im elektrischen Röhrenofen unter Wasserstoff erhitzt. Naturgemäß ist die Erwärmung in der Mitte des Ofens stärker als an den Enden, da dort, trotz sorgfältiger Abschirmung, nicht unbeträchtliche Wärmemengen durch Strahlung verloren gehen. Infolgedessen ist auch die Reduktionswirkung des Wasserstoffes in der Mitte des Rohres größer. Die Folge ist ein stärkerer Gehalt an Chrom-(I)-salz und vielleicht auch an geringen Mengen feinverteilten Metalls in den

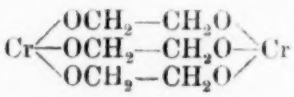
mittleren Partien. Das Gemisch von Chrom-(II)- und -(I)-haloid ist demnach nicht homogen.

Um die Verbindungen, die bei den Umsetzungen mit Chrom-(II)-salz und Dioxan auftraten, besser fassen zu können, wurden die filtrierten, intensiv farbigen Lösungen mit trockenem Ammoniak behandelt. Hierbei bildeten sich Komplexverbindungen, die den von Farl dargestellten vielfach entsprachen und ebenfalls im Äther unlöslich waren. Aus ihrer Untersuchung konnten die Folgerungen gezogen werden, die zu den Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus geführt hatten.

Hauptsächlich entstand ein Salz von folgender Struktur:

$$[(NH_3)_3CrX_2{-}OCH_2CH_2O{-}X_2Cr(NH_3)_3]$$

Ihm war häufig je nach dem Reinheitsgrade des verwandten Chrom-(II)-halogenides, eine halogen- und ammoniakfreie Verbindung beigemengt.



Ihre Entstehung war durch die Formulierung (S. 289) schon klargelegt worden. Offenbar wird sie durch Ammoniak ebenfalls in eine komplexe Verbindung überführt und in dieser Form ausgefällt. Bei der Trocknung i. V. bis zur Gewichtskonstanz wird dann dieses Ammoniak wieder abgegeben. Für eine solche Auffassung spricht auch das an späterer Stelle zu erwähnende Paraphenylendiamin-Komplexsalz, welches ebenfalls eine halogenfreie Verbindung enthielt. Diese war aber nicht frei von Amin, sondern es zeigte sich, daß sie wie der Hauptbestandteil 1 Molekül Paraphenylendiamin auf 1 Atom Chrom enthielt. Im Unterschied zum Ammoniak wurde das Diamin bei der Vakuumbehandlung nicht abgegeben, was auf den Mangel an Flüchtigkeit zurückzuführen ist.

Die Ammoniak-Komplexverbindungen enthielten noch in vielen Fällen Krystalläther gebunden.

Wie bei den Umsetzungen von Chrom-(II)-halogeniden mit Benzyläthyläther gefunden wurde, trat als Krystalläther immer Äthyläther auf, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Präparate längere Zeit mit abs. Äther gewaschen werden mußten. Wahrscheinlich wird der ursprünglich gebundene Benzyläthyläther bei der andauernden Einwirkung des Äthyl-

äthers durch diesen verdrängt. Ob nun beim Dioxan analoge Verhältnisse vorliegen, ist nach den Analysenresultaten nicht immer klar zu beurteilen. Darum soll auch auf eine eindeutige Festlegung auf Dioxan oder Äthyläther verzichtet werden. Indessen deuten eine Anzahl Analysen darauf hin, daß auch hier der Äthyläther als Krystalläther fungiert.

Die Menge des fixierten Krystalläthers war nicht einheitlich. Mehrfach wurde 1 Mol Äther, bezogen auf 1 Molekül Salz gefunden. In den meisten Fällen jedoch enthielten die Präparate nur einen Bruchteil dieser Äthermenge. Auch ist gelegentlich krystallätherfreies Salz dargestellt worden. Worauf diese Verschiedenheit der Krystallätherbindung beruht, bedarf noch der Klärung.

Eine weitere Tatsache verdient besonderer Erwähnung. Bei den komplexen Bromverbindungen hatten die Analysen gezeigt, daß im Gegensatz zu den Chloriden mehr Ammoniak gebunden wurde. Diese Ammoniakmenge war oft verschieden und so locker gebunden, daß an eine Bindung als Krystallammoniak gedacht werden kann.

Mehrfach hob sich dabei eine Substanz heraus, die 7 Moleküle Ammoniak auf 1 Molekül Chromhalogenglykolat enthielt.

$$\left[\begin{matrix} CrBr_2 - OCH_2CH_2O - Br_2Cr \\ (NH_3)_3 \qquad\qquad\qquad (NH_3)_3 \end{matrix}\right] \begin{matrix} l\ NH_3 \\ n\ C_4H_{10}O \end{matrix}$$

Weitere Komplexsalze wurden speziell bei den Bromiden dargestellt, indem wie schon erwähnt, statt Ammoniak Paraphenylendiamin als Fällungsmittel verwandt wurde. Jedoch waren diese Verbindungen, im Gegensatz zu den Ammoniak-Komplexsalzen nicht ganz unlöslich im Äther. Nach den analytischen Ergebnissen wurde, wie gesagt, immer auf ein Chrom 1 Molekül Paraphenylendiamin aufgenommen. Es ergab sich demnach ein Gemisch folgender Verbindungen:

$$\left[\begin{matrix} CrBr_2 - OCH_2CH_2O - Br_2Cr \\ C_6H_4(NH_2)_2 \qquad C_6H_4(NH_2)_2 \end{matrix}\right] \text{ und } \left[\begin{matrix} Cr(-OCH_2CH_2O-)_3Cr \\ C_6H_4(NH_2)_2 \qquad C_6H_4(NH_2)_2 \end{matrix}\right]$$

Die Analysen derartiger Präparate lieferten gelegentlich für Brom auffallend niedrige Werte — einmal war sogar ein Verhältnis

$$Cr : Br = 1{,}06$$

festgestellt worden.

Diese Erscheinung, die sonst bei weitem nicht in solchem Ausmaße beobachtet wurde, läßt sich folgendermaßen erklären: Bei der Fällung mit Paraphenylendiamin tritt eine Differenzierung ein, da das Komplexsalzgemisch nicht ganz unlöslich in der Fällungslösung ist. Die Abweichungen der Bromwerte kommen nun dadurch zustande, daß die halogenfreie Verbindung, weil schwerer löslich, zuerst ausfällt; erst danach kommt es zu einer, allerdings nicht quantitativen Ausfällung des normalen Salzes.

Beide Komplexverbindungen enthielten wieder Krystalläther.

b) Reaktionen von Chrom-(II)-halogeniden mit Benzyläthyläther

Das Chrom-(II)-salz wurde, wie beim Dioxan, unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Benzyläthyläther angesetzt, wobei sich dieser, je nachdem, ob das Chlorid oder Bromid zur Verwendung kam, olivgrün, resp. rotbraun färbte.

Auch hier greift das Chrom-(II)-haloid am Sauerstoff an, jedoch können dabei mit Rücksicht darauf, daß der Benzyläthyläther ein gemischter Äther ist, 2 verschiedene Alkoholate auftreten. Dieses ist auch tatsächlich der Fall. Neben Äthylat entsteht, allerdings in nur ganz untergeordnetem Grade, das Benzylat.

$$CrX_2 + O\begin{matrix}C_2H_5\\CH_2C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow CrX_2OC_2H_5 + C_6H_5CH_2-$$

$$CrX_2 + O\begin{matrix}C_2H_5\\CH_2C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow CrX_2OCH_2C_6H_5 + C_2H_5-$$

Die intermediär auftretenden Radikale wie $C_6H_5CH_2$- bzw. C_2H_5-polymerisieren sich zweifellos zu Kohlenwasserstoffen mannigfacher Art, wofür insbesondere die Beobachtungen beim Dibenzyläther sprechen, wo stets komplizierte teils klebrige, teils wachsartige, d. h. hochpolymere Produkte beobachtet wurden.

Das hier verwandte Chrom-(II)-salz war gleichfalls mit Chrom-(I)-haloid durchsetzt, wodurch wiederum eine Nebenreaktion verursacht wurde, in der, ganz analog wie beim Dioxan,

ein halogenfreies Produkt, in der Hauptsache Chromäthylat, entstand.

Durch Einleiten von Ammoniak in die farbigen Ätherlösungen wurden letzten Endes wieder lilafarbene Fällungen erzielt, die in ihrer Zusammensetzung den bisher dargestellten Komplexverbindungen entsprechen.

$$\begin{bmatrix} CrX_2OC_2H_5 \\ 3\ NH_3 \end{bmatrix} \text{ und } Cr\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Die Verbindungen enthielten zudem noch gebundenen Äthyläther. Bemerkenswert erscheint, daß auch hier in einem Falle, nämlich beim komplexen Bromid, das Auftreten von Krystallammoniak beobachtet worden ist.

c) Umsetzungen von Chrom-(II)-halogeniden mit Dibenzyläther

Benzyläther hatte mit Chrom-(II)-haloiden reagiert, indem hauptsächlich das Äthylat und in untergeordnetem Grade das Benzylat entstand. Es sollte nun versucht werden, auch das reine Benzylat darzustellen. Darum interessierte es, ob das Chrom-(II)-salz auch mit dem hochsiedenden, symmetrischen Dibenzyläther reagieren würde. In der Tat trat Reaktion ein. In Analogie zu dem Vorhergehenden wird die Umsetzung nach folgender Formulierung verlaufen sein:

$$CrX_2 + O\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ CH_2C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow CrX_2OCH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2-\ ^1)$$

Da das Chrom-(II)-halogenid dieselben Beimengungen an Chrom-(I)-salz wie zuvor enthielt, so mußte auch die analoge Nebenreaktion wie bei den anderen Äthern eingetreten sein.

An und für sich ist ein einfacher Reaktionsverlauf zu erwarten, zumal es sich um Umsetzungen mit einem symmetrischen Äther handelt.

Beim Einwirken von trockenem Ammoniak bildeten sich wieder komplexe Fällungen, die in trockenem Zustande dasselbe Aussehen, wie die schon beschriebenen, zeigten. Die

---

[1]) Dibenzyl wurde durch den Geruch festgestellt; in Substanz war es nicht faßbar, wahrscheinlich weil daneben viele andere Polymerisationsprodukte des $C_6H_5CH_2-$ auftraten.

Analyse dieser Salze stieß jedoch auf große Schwierigkeiten, da beim Lösen im Wasser, auch nach Säurezusatz, gelblichbraune, öfters auch grünliche Massen von schmieriger, klebriger Beschaffenheit ungelöst blieben. Diese Verunreinigung haftete allen Präparaten an, obgleich diese unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen hergestellt waren, und verhinderte, daß die Analysen brauchbare und eindeutige Resultate lieferten. Die obige Betrachtung über den Reaktionsmechanismus stützt sich daher lediglich auf Analogieschlüsse.

d) Einwirkung von Chrom-(II)-halogeniden auf Methyläther

Methyläther ist bei Zimmertemperatur gasförmig (Sdp. 25°); diesem Umstand mußte das Arbeitsverfahren zur Darstellung der Chromsalzlösungen angepaßt werden. Während sonst die Umsetzung bei Zimmertempertur erfolgten, wurde hier in einer Spezialapparatur unter starker Kühlung (−50—60°) gearbeitet. Selbstverständlich wurde auch auf Ausschluß der Luft und Feuchtigkeit geachtet. Im Gegensatz zum Äthyläther und den anderen untersuchten Äthern, bei denen die Umsetzung langsam erfolgte, trat hier schon nach einigen Minuten eine Reaktion ein, die sich durch intensive Grünfärbung des Methyläthers beim Chrom-(II)-chlorid und Braunfärbung bei der Einwirkung des Chrom-(II)-bromides bemerkbar machte.

Im Hinblick auf den symmetrischen Bau des Methyläthers war ein einfaches Reaktionsbild zu erwarten, das nur durch die komplexe Beschaffenheit des Chromsalzes etwas beeinträchtigt wurde.

$$2\,CrX_2 + 2\,O\begin{<}CH_3\\CH_3\end{>} \rightarrow 2\,CrX_2OCH_3 + C_2H_6\ (?)^1)$$

$$2\,CrX + 4\,OC_2H_6 \rightarrow CrX_2OCH_3 + Cr(OCH_3)_3 + 2\,C_2H_6\ (?)^1)$$

Diese beiden Umsetzungen verlaufen wiederum in variablen Verhältnissen je nach dem Grade der Verunreinigung des verwandten Chrom-(II)-halogenides durch Chrom-(I)-salz.

Durch längeres Behandeln mit trockenem Ammoniak, welches sich bei den angewandten Arbeitsbedigungen ebenfalls

[1]) Die Reaktionen wurden nur der Einfachheit halber mit C_2H_6 formuliert.

verflüssigte und sich in jedem Verhältnis mit dem Äther mischte, wurden gleichfalls Fällungen erzielt, die zumeist ein Gemisch der entsprechenden Komplexverbindungen darstellten.

$$\begin{bmatrix} CrCl_2OCH_3 \\ (NH_3)_3 \end{bmatrix} \text{ und } \begin{bmatrix} CrBr_2OCH_3 \\ (NH_3)_3 \end{bmatrix} \text{ bzw. } Cr(OCH_3)_3$$

Außerdem enthielten sie noch vielfach Methyläther und auch Krystallammoniak gebunden.

e) Verhalten von Chrom-(II)-chlorid zu anderen Äthern

Ein Versuch mit β-Chlordiäthyläther zeigte, daß keine nennenswerte Einwirkung von Chrom-(II)-chlorid eintrat. Anscheinend bewirkte die Halogensubstitution in β-Stellung eine derartige Kräfteverschiebung, daß die Bindung am Sauerstoffatom fester und damit eine Zersetzung des Äthers durch Chrom-(II)-haloid wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur praktisch verhindert wird.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei aromatischen Äthern, wie Anisol, Phenetol, sowie Diphenyl- und Dinaphthyläther gemacht. Alle diese Äther reagieren, ebenso wie der hydroaromatische Äther Cineol, nicht mit Chrom-(II)-salzen. Es ist zweifellos, daß dieses passive Verhalten vornehmlich durch die unmittelbare Bindung aromatischer Gruppen an den Äther-Sauerstoff bedingt wird.

Bei den ringförmigen Äthern vom Furfurantyp, von denen allerdings nur das Methylfurfuran zur Verfügung stand, interessierte die Frage, ob sie ebenso wie das gleichfalls ringförmige Dioxan mit Chrom-(II)-chlorid reagieren könnten. In der Tat war auch hier eine Einwirkung zu erkennen. Indessen wurde auf eine Weiterführung der Untersuchungen verzichtet, weil hier nur die prinzipielle Möglichkeit einer Reaktion von Interesse war.

Beim Furfurol, das gleichfalls sehr prompt reagiert, kommt wohl noch die gesteigerte Reaktionsfähigkeit durch die Anwesenheit der Aldeydgruppe hinzu.

f) Gemeinsame Eigenschaften der dargestellten Komplexverbindungen

Die gesamten Verbindungen, die in den vorhergehenden Abschnitten erörtert worden waren, zeigten Eigentümlichkeiten, die eine gemeinsame Betrachtung gestatten.

Schon bei der Darstellung ließen sich Übereinstimmungen erkennen; so entstand beim Einleiten von Ammoniak in die Ätherlösungen stets zuerst ein flockiger, grünlicher Niederschlag, der in Form und Farbe dem Chromhydroxyd vergleichbar war. Bei fortgesetzter Behandlung mit Ammoniak ging dann in allen Fällen die Farbe schließlich ins Rötlichviolette über, wobei allerdings eine gewisse Abhängigkeit der Farbtiefe vom Brechungsvermögen des jeweiligen Äthers zu erkennen war. Beim Äthyläther war die Fällung am hellsten, beim Dibenzyläther und Benzyläthyläther am dunkelsten. In den meisten Fällen schien der Niederschlag amorph zu sein, jedenfalls war auch unter dem Mikroskop keine Krystallform zu erkennen. Oft nahm die Fällung eine klebrige Beschaffenheit an, so immer im Methyläther, meistens im Dibenzyläther und auch oft im Benzyläthyläther; dagegen nie in der Dioxan- und der Äthyläther-Reihe. Bei den Fällungen in Methyläther ließ sich diese Erscheinung ungezwungen erklären. Es zeigte sich, daß bei den tiefen, hier erforderlichen Temperaturen die Komplexsalze mit dem flüssigen Ammoniak und Äther eine besondere, liquide Phase bildeten, was dann in gesonderten Versuchen auch für alle übrigen Verbindungen nachgewiesen werden konnte. Speziell die Chromdihalogenäthylat-Ammoniakate, die bei Zimmertemperatur stets in schön lockerer und hellfarbener Form ausfielen, nahmen bei -50—60° unter Zuleitung von Ammoniak die gleiche, zähe Beschaffenheit wie die Methylatkomplexe an.

Dieser Zustand war auch oberhalb der Siedepunkte von Ammoniak und Äthyläther relativ stabil, wie aus dem Verhalten des Methylates geschlossen werden konnte. Das liquide Produkt zeigte nämlich noch ziemlich lange nach dem Absieden des klaren, farblosen Ammoniak-Methyläther-Gemisches lebhaftes Aufquellen und Spratzen, also bei verhältnismäßig hohen Temperaturen Entweichen von gasförmigen Produkten, die sehr wahrscheinlich aus Ammoniak und Methyläther bestanden.

Bei dem hochsiedenden und dickflüssigen Dibenzyläther (und auch Benzyläthyläther, war die Haltbarkeit der flüssigen Komplexphase immerhin so groß, daß dieser Zustand selbst bei Zimmertemperatur noch bestand und sich erst nach wiederholter Behandlung mit Äthyläther verlor.

Die frischbereiteten Salze waren, wie gesagt, durchweg von hellrot-violettem Aussehen, nachdem sie durch ausgiebiges Waschen mit abs. Äthyläther vom anhaftenden Lösungsäther befreit waren. Eine Ausnahme bildeten die Salze, die aus den soeben geschilderten, liquiden Zwischenphasen erhalten wurden. Diese waren fast schwarz und von spröder krustiger Beschaffenheit. Die wäßrigen Lösungen aller Komplexe waren anfangs rötlich-violett bis weinrot und zeigten, wie auch die frischbereiteten, lufttrockenen Salze, leichten Geruch nach Ammoniak.

Mit Silbernitrat gaben sie weitaus in den meisten Fällen eine sofortige Ausflockung von Halogensilber, ein Beweis, daß das Halogen ionogen gebunden war. Wurden die Salze aber i. V. über Schwefelsäure gewichtskonstant gemacht, so blieb bemerkenswerterweise in wäßriger Lösung auf Zusatz von Silbernitrat die Ausflockung von Halogensilber fast immer aus. Vielfach wurde nicht einmal eine leichte Trübung beobachtet. Das Halogen mußte demnach während der Behandlung über Schwefelsäure in den Komplexkern eingetreten sein. Erst nach dem Ansäuern trat hier eine sofortige Fällung von Halogensilber ein. Man kann sich die Veränderungen i. V. über Schwefelsäure folgendermaßen verständlich machen:

$$\begin{bmatrix}\mathrm{CrOR}\\ 5\,\mathrm{NH_3}\end{bmatrix}\mathrm{X_2}.\,\mathrm{n\ NH_3}.\,\mathrm{m\ ROR'} \rightarrow \begin{bmatrix}\mathrm{CrOR}\\ 5\,\mathrm{NH_3}\end{bmatrix}\mathrm{X_2}.\,\mathrm{m\ ROR'} \rightarrow \begin{bmatrix}\mathrm{CrXOR}\\ 4\,\mathrm{NH_3}\end{bmatrix}\mathrm{X_1}.\,\mathrm{R\ OR'}$$

$$\rightarrow \begin{bmatrix}\mathrm{CrX_2OR}\\ 3\,\mathrm{NH_3}\end{bmatrix}.\,\mathrm{m\ R\ OR'}$$

Die Formulierung trägt unter anderem der Tatsache Rechnung, daß die frischbereiteten Salze offenbar noch Krystallammoniak locker gebunden enthielten; denn sie rochen, wie gesagt, deutlich danach. Indessen war nicht festzustellen, welcher Zahlenwert dem n entsprach. Das Krystallammoniak wurde nun sehr leicht abgegeben, und so ist es nicht weiter erstaunlich, wenn die Lösung von ganz frisch zubereitetem Salz mit Silbernitrat unter Umständen keine Fällung von Halogensilber zeigte. Dann wurde eben beim Auflösen des Salzes in Wasser schon soviel Ammoniak verfügbar, daß dieses zur Entstehung des leicht löslichen Komplexsalzes $[Ag(NH_3)_2]X$ ausreichte.

Nach etwa halbtägigem Stehen i. V. über Schwefelsäure verlor sich der Geruch nach Ammoniak, ohne das gleichzeitig Gewichtskonstanz eintrat. Es war nur das Krystallammoniak abgespalten. Die Wanderung des ionogen gebundenen Halogens in den Komplex unter Verdrängung weiteren Ammoniaks ging langsam vor sich. Außerdem enthielten die Salze auch locker gebundenen Krystalläther, der rasch, meist bis zu einer gewissen Restmenge, beim Stehen i. V. über Schwefelsäure abgegeben wurde.

Erwärmt man die wäßrigen, nicht angesäuerten Lösungen dieser Salze vorsichtig, so schlägt ihre Farbe allmählich von Violettrot bis Dunkelweinrot nach Dunkelgrün um, und die Lösung erstarrt bei genügender Konzentration nach kurzer Zeit gallertartig. Eine solche Erscheinung ist bereits bekannt.

Schon mit Frl. Bär[1]) wurde die Gelatinierung speziell bei den Äthylaten beobachtet und gefunden, daß die Gallerte aus Chromhydroxyd bestand.

Ferner beschreibt Schiff[2]) Gallertbildung bei einem basischen Salz der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ CrCl_3 \end{matrix} \; 3\,H_2O (= 3\,CrCl(OH)_2)$$

Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen den soeben geschilderten. In der Tat wäre auch hier die Bildung eines basischen Salzes denkbar, wie am Beispiel des Äthylates gezeigt werden soll.

$$\begin{bmatrix} CrCl_2OC_2H_5 \\ 3\,NH_3 \end{bmatrix} \xrightarrow{n\,H_2O} CrCl(OH)_2 + C_2H_5OH + 2\,NH_3 + NH_4Cl$$

Noch eine weitere Eigentümlichkeit der Komplexsalze verdient hervorgehoben zu werden. Sie ist speziell beim Tetrachlordichromhexamminglykolat gefunden worden, ist aber sicherlich auch bei den anderen Salzen vorhanden. Läßt man längere Zeit Methylalkohol auf das Präparat einwirken, so tritt Alkoholyse ein. Hierbei wird, allem Anschein nach, sogar der Glykolrest durch die Methoxylgruppe ersetzt. Auch mit Äthylalkohol findet eine derartige Umsetzung statt, jedoch verläuft hier der Vorgang weit langsamer.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **63a**, 1421 (1930); H. Bär, Inaug.-Diss. Leipzig 1930, S. 24—25. — Vgl auch Kolloid.-Z. **57**, 47 (1931).

[2]) Liebigs Ann. Chem. **124**, 172 (1862).

$$\begin{bmatrix} CrCl_2\text{–}OCH_2CH_2O\text{–}Cl_2Cr \\ 3\,NH_3 \qquad\qquad 3\,NH_3 \end{bmatrix} + 6\,CH_3OH \rightarrow 2\,Cr(OCH_3)_3 + 4\,NH_4Cl + 2\,NH_3 + HOCH_2CH_2OH$$

Das hierbei entstehende Chrommethylat erinnert in seinem Aussehen an Chromihydroxyd. Es ist ebenfalls graugrün und in Wasser unlöslich[1]).

II. Experimenteller Teil

a) Einwirkung von Chrom-(II)-haloiden auf Dioxan

Ausgegangen wurde vom technischen Dioxan. Dieses wurde in einen Kolonnenapparat der Destillation unterzogen, nachdem es erst einige Zeit über Chlorcalcium zwecks Trocknung gestanden hatte. Aufgefangen wurde zunächst die Fraktion, die bei 98—101° überging. Hierauf wurde der sehr umfangreiche Vorlauf mit dem Nachlauf vereinigt und abermals destilliert, wobei wiederum eine beträchtliche Menge bei 98—101° aufgefangen werden konnte. Diese Fraktion wurde mit der ersten vereinigt und das Gemisch so lange mit Natriumdraht in Abständen von je 24 Stunden beschickt, bis das Metall nicht mehr angegriffen wurde. Das so vorgereinigte Dioxan wurde filtriert und nochmals destilliert, wobei das Produkt nunmehr einen einheitlichen Sdp. von 100,5° zeigte und ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf überging. In dieses Dioxan wurde nochmals Natriumdraht gepreßt, der sich aber nicht mehr veränderte. Nach etwa 3-tägigem Stehen kam da gereinigte Produkt zur Verwendung.

In eine gutschließende Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel, die ein Fassungsvermögen von 200—300 ccm besaß, wurde gereinigtes Dioxan gefüllt. Unter ständigem Hindurchperlen von reinem Stickstoff wurde dann das Chrom-(II)-salz hinzugegeben. Das Dioxan nahm schon bald nach dem Ansetzen in der Umgebung des Chrom-(II)-haloides eine leichte Färbung an, die sich allmählich vertiefte. Nach wiederholtem Umschütteln, das in Abständen von halben Tagen erfolgte, wurde die intensiv-farbige Lösung von unverändertem Chrom-

[1]) Hiernach ist das Chrommethylat nicht ohne weiteres befähigt, mit Alkohol komplexe Lösungen zu bilden; andererseits scheint es in mehreren Modifikationen zu existieren, die sich erheblich in ihrer Löslichkeit unterscheiden.

(II)-salz abfiltriert, indem sie durch einen Heber *H* (vgl. Abb. 1) mittels Stickstoff auf eine Fritte gedrückt wurde. Zur Beschleunigung der Filtration wurde gleichzeitig auf der Filtratseite mit der erforderlichen Vorsicht Unterdruck angewandt. Die ganze Operation wurde unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt. Darum war vor der Filtration durch die ganze Anlage eine Zeitlang Stickstoff geleitet worden. Nach Verdrängung der Luft, was nach etwa 1 Stunde der Fall war, wurde die Flasche *d*, in der die Umsetzung erfolgte, mit eingeschaltet und darauf die Filtration durchgeführt. War die gesamte Flüssigkeit in die Flasche *c* übergegangen, so wurde der Hahn *f* gegen die Filtrieranlage geschlossen und das geringe Vakuum von *d* aus durch Stickstoff aufgehoben.

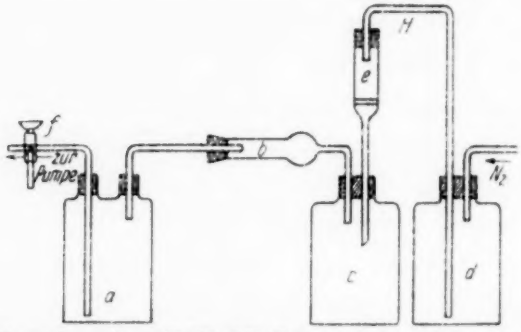


Abb. 1. Filtration der CrX_2OR-Lösungen unter Luftausschluß

Nach erfolgter Filtration und Aufhebung des Vakuums wurde die Flasche *c*, in der sich das Filtrat befand, abgenommen. In die Flüssigkeit wurde alsbald ein lebhafter Strom von reinem, trockenem Ammoniak eingeleitet[1]). Hierbei bildete sich, wie in der Betrachtung über die gemeinsamen Eigenschaften der Salze beschrieben wurde, schließlich ein Komplexsalz von sehr instabilem Charakter. Dieses wurde abfiltriert, mit abs. Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure gewichtskonstant gemacht. Die letzte Operation nahm im allgemeinen mindestens 1 Woche in Anspruch. War genug Sub-

[1]) Die Reinigung des Ammoniaks erfolgte derart, daß das Gas, welches aus einer Bombe stammte, zur Entfernung von Sauerstoff erst durch eine konz. Ammoniaklösung, in der sich metallisches Kupfer befand, geleitet wurde. Hierauf wurde es durch Kühlung mit Kohlendioxydschnee-Alkohol über Natrium kondensiert, nachdem es 2 Trockentürme mit gebranntem Kalk bzw. Ätzkali passiert hatte.

stanz vorhanden, so wurde das Präparat in 2 Teile geteilt, von denen der eine zur Halogen- und Chrombestimmung nach den üblichen Methoden verwandt, während mit den anderen eine Ammoniakbestimmung durchgeführt wurde. Fehlte es an Substanz, so mußten natürlich alle 3 Bestimmungen in einem Gange erledigt werden. Zuerst wurde stets das Halogen bestimmt. Dann wurde das Filtrat, nachdem das überschüssige Silber wieder ausgefällt war, etwas eingedampft, in der Kjeldahl-Apparatur mit starker Kalilauge im Überschuß versetzt und destilliert. Nach etwa 1-stündiger Destillation wurde das Ammoniak durch Titration ermittelt. Als Indikator diente Methylrot. Der Rückstand im Kolben, der noch das Chrom enthielt, wurde abfiltriert, wobei alles Chrom als Hydroxyd auf dem Filter blieb. Dann wurde gut ausgewaschen, das Chromhydroxyd wieder gelöst und mit Ammoniaklösung noch einmal gefällt.

Zwecks Darstellung der Paraphenylendiamin-Komplexe wurde zur filtrierten Chrombromidlösung eine Lösung von Paraphenylendiamin in abs. Äther gegeben. Es bildete sich hierbei ein hell-olivgrüner Niederschlag, der allerdings eine gewisse Löslichkeit in dem Gemisch von Dioxan und Äther behielt, wie an der schwach grünlichen Färbung der überstehenden Flüssigkeit erkannt werden konnte. Nach kurzem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, auf der Fritte mit abs. Äther gut ausgewaschen und i. V. über Schwefelsäure gewichtskonstant gemacht.

Die Halogen- und Chrombestimmung wurde nach den üblichen Methoden vorgenommen. Zur Ermittlung des Gehaltes an Paraphenylendiamin wurde eine abgewogene Menge des Präparates im Kjeldahl-Kolben mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Selendioxyd erhitzt. Nach etwa halbstündigem Erwärmen war die Zerstörung der organischen Substanz beendet. Die weitere Bestimmung des Stickstoffs erfolgte in der bekannten Weise.

Komplexsalzanalysen

1. Chromdihalogenglykolat-Ammoniakate. In reiner Form, ohne Beimengungen von halogen- und ammoniakfreiem Glykolat wurden mehrere Präparate erhalten.

0,2123, 0,1976, 0,3093 g Subst.: 0,2777, 0,2573, 0,3945 g AgCl, 0,0746, 0,0688, 0,1088 g Cr_2O_3. — 0,4428 g Subst. verbrauchten 58,30 ccm n/10-H_2SO_4.

$$\left[\begin{matrix}CrCl_2—OCH_2.CH_2—CrCl_2\\(NH_3)_3\qquad\qquad(NH_3)_3\end{matrix}\right] . {}^1/_3\,C_4H_8O_2$$

Ber. Cr 23,8	Cl 32,4	NH_3 23,4
Gef. „ 24,0, 23,8, 24,1	„ 32,4, 32,2, 31,6	„ 22,4

Gef. At-Verhältnis Cr : Cl : NH_3 = 1,02 : 2 : 2,9

0,1327 g Subst.: 0,1427 g AgBr und verbrauchten 13,20 ccm n/10-H_2SO_4.

$$\left[\begin{matrix}CrBr_2—OCH_2.CH_2O—CrBr_2\\(NH_3)_3\qquad\qquad(NH_3)_3\end{matrix}\right] . 1\,NH_3 \; {}^4/_3\,C_4H_{10}O$$

Ber Br 45,6 NH_3 17,0
Gef. „ 45,8 „ 16,9

Gef. At-Verhältnis Br : NH_3 = 4 : 6,94

0,0758 g Subst.: 0,0880 g AgBr und verbrauchten 8,20 ccm n/10-H_2SO_4.

$$\left[\begin{matrix}CrBr_2—OCH_2.CH_2O—CrBr_2\\(NH_3)_3\qquad\qquad(NH_3)_3\end{matrix}\right] . 1\,NH_3 \; . 1\,C_4H_8O_2$$

Ber. Br 49,4 NH_3 18,3
Gef. „ 49,4 „ 18,4

Gef. At-Verhältnis Br : NH_3 = 4 : 7,0

Als Beispiel für Gemische mit Chromtriglykolat seien folgende Daten gegeben:

0,2681 g Subst.: 0,3165 g AgCl, 0,1037 g Cr_2O_3 und verbrauchten 32,88 ccm n/10-H_2SO_4.

$$\left[\begin{matrix}CrCl_2—OCH_2—CH_2O—CrCl_2\\(NH_3)_3\qquad\qquad(NH_3)_3\end{matrix}\right] + 0{,}23\,[Cr—(OCH_2CH_2O–)_3Cr] . {}^1/_2\,C_4H_{10}O$$

Ber. Cr 26,5	Cl 29,4	NH_3 21,2
Gef. „ 26,5	„ 29,2	„ 21,0

0,3005 g Subst.: 0,3407 g AgCl, 0,1145 g Cr_2O_3 und verbrauchten 34,10 ccm n/10-H_2SO_4.

$$\left[\begin{matrix}CrCl_2—OCH_2CH_2O—CrCl_2\\(NH_3)_3\qquad\qquad(NH_3)_3\end{matrix}\right] + 0{,}27\,[Cr(OCH_2CH_2O)_3Cr] . C_4H_{10}O$$

Ber.	Cr 26,2	Cl 28,1	NH_3 20,2
Gef.	„ 26,1	„ 28,0	„ 19,3

0,0659 g Subst.: 0,0689 g AgBr, 0,0179 g Cr_2O_3.

$$\left[\begin{matrix}CrBr_2—OCH_2CH_2O—CrBr_2\\(NH_3)_3\qquad\qquad(NH_3)_3\end{matrix}\right] . {}^1/_2\,C_4H_{10}O + 0{,}29\,[Cr(OCH_2CH_2O)_3Cr] . {}^1/_2\,C_4H_{10}O$$

Ber. Cr 18,7 Br 44,7 Gef. Cr 18,6 Br 44,5

2. Chromdibromglykolat-p-Phenylendiamin-Komplexe wurden nur im Gemisch mit Chromglykolat-Aminat erhalten.

0,0963 g Subst.: 0,0638 g AgBr, 0,0197 g Cr_2O_3. — 0,1847 g Subst.: verbrauchten 10,75 ccm n/10-H_2SO_4.

$$\left[\begin{matrix}CrBr_2\text{—}OCH_2CH_2O\text{—}CrBr_2\\ Phen \qquad\qquad\quad Phen\end{matrix}\right] . 1{,}5\, C_4H_{10}O + 0{,}53 \left[\begin{matrix}Cr(OCH_2CH_2O)_3Cr\\ Phen \qquad\quad Phen\end{matrix}\right] . 1{,}5\, C_4H_{10}O$$

Ber. Cr 14,0 Br 28,2 N 7,6
Gef. „ 14,0 „ 28,2 „ 8,2

0,0792 g Subst.: 0,0501 g AgBr, 0,0192 g Cr_2O_3.

$$\left[\begin{matrix}CrBr_2\text{—}OCH_2.CH_2O\text{—}CrBr_2\\ Phen \qquad\qquad\quad Phen\end{matrix}\right] . {}^1/_4\, C_4H_{10}O + 0{,}9 \left[\begin{matrix}Cr(OCH_2CH_2O)_3Cr\\ Phen \qquad\quad Phen\end{matrix}\right] . {}^1/_4\, C_4H_{10}O$$

Ber. Cr 16,7 Br 27,0 Gef. Cr 16,6 Br 26,9

Alkoholytische Zersetzung der Chromdihalogenglykolat-ammoniakkomplexsalze

Da die analytischen Untersuchungen der Präparate ergeben hatten, daß oft nicht einheitliche Produkte, sondern Gemische vorlagen, so sollte versucht werden, durch geeignete Lösungsmittel die Gemische in ihre Komponenten zu zerlegen. In Wasser waren die Salze ohne Rest leicht löslich und zersetzlich, darum wurde zu organischen Lösungsmitteln gegriffen. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zeigten keine sichtliche Wirkung. Hierauf kam Methylalkohol zur Verwendung.

Eine Probe des Komplexsalzes — einmal wurde das Chlorid, ein anderes Mal das Bromid des Glykolates genommen — wurde mit abs. Methylalkohol in einem etwa 20 ccm fassenden Fläschchen zusammengegeben. Nach etwa halb- bis eintägigem Stehen wurde der Methylalkohol, in dem sich, wie man an einer ganz minimalen Farbtönung erkennen konnte, eine geringe Menge des Komplexsalzes gelöst hatte, vom Bodensatz ohne Filtration vorsichtig abgegossen und durch neuen ersetzt. Der zweite Aufguß ließ jedoch keine weitere Lösung von Chromsalz erkennen; es war also eine Einwirkung auf das Komplexsalz eingetreten, was man nicht nur aus dem Verlust der Löslichkeit, sondern auch aus der Farbänderung des vorher graulilafarbenen Bodensatzes nach Blaugrün bis Graugrün erkennen konnte. Der abgegossene Methylalkohol wurde auf einem Uhrglas zur Verdampfung gebracht, wobei ein nicht unbeträchtlicher, weißer Rückstand blieb, der sich mit Ammoniumchlorid bzw. Ammoniumbromid identisch erwies.

Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis der Methylalkohol ohne sichtbaren Rest verdampfte.

Der Ammoniumhalogenid-Rückstand roch etwas brenzlich, so wie es zuweilen bei der Präparation von Glykol zu bemerken ist. Die Vermutung lag daher nahe, daß auch dieses durch den Methylalkohol aus dem Komplexsalz entbunden wurde.

Die Substanz hatte während der Extraktion ihre ursprünglich lilagraue Färbung verändert und war allmählich graugrün geworden. Sie wurde schließlich mit Methylalkohol aufgerührt, rasch durch eine Glasfritte filtriert und gut mit Methylalkohol ausgewaschen. Die schmutziggrüne Masse wurde bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure i. V. getrocknet und analysiert. Bei den Lösungsversuchen zeigte es sich, daß auch Wasser nichts davon zu lösen vermochte, und daß erst auf Säurezusatz Lösung erfolgte. Die Analyse ergab geringe Mengen von Halogen, das indessen nur noch auf unbedeutende Reste der Ursprungssubstanz hinwies. Praktisch konnte der Totalverlauf der Alkoholyse festgestellt werden.

1. Chlorid + Methylalkohol ⟶ $Cr(OCH_3)_3$

0,1546 g Subst.: 0,0100 g AgCl, 0,0762 g Cr_2O_3.

Ber. Cr 36,1 Gef. Cr 33,7 Cl 1,6. Verhältnis: Cr : Cl = 1 : 0,07

2. Bromid + Methylalkohol ⟶ $Cr(OCH_3)_3$

0,0598 g Subst.: 0,0046 g AgBr, 0,0314 g Cr_2O_3.

Ber. Cr 36,1 Gef. Cr 35,9 Br 3,3. Verhältnis: Cr : Br = 1 : 0,06

Nachweis der Äthylenglykolatbildung

Um die Frage zu klären, ob bei den Umsetzungen von Chrom-(II)-salzen mit Dioxan das Tetramethylen- oder das Äthylenglykolat entsteht, wurde ein Großansatz vorgenommen.

Etwa 15—20 g Chrom-(II)-chlorid wurden mit $1^1/_2$ Liter reinem Dioxan in einer gutschließenden Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel von 2 Liter Fassungsvermögen unter sorgfältigem Luftausschluß einige Tage geschüttelt. Dann wurde vom nicht umgesetzten Chrom-(II)-salz nach der schon erwähnten Methode abfiltriert und durch Einleiten von trockenem Ammoniak das Komplexsalz dargestellt. Dieses wurde abfiltriert, mit abs. Äther gewaschen und kurz über Schwefelsäure i. V. getrocknet. Hierauf wurde es in möglichst wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbad erhitzt. Die tiefweinrote Lösung wurde unter ständiger Ammoniakabgabe bald grün und erstarrte gallertartig. Das Erwärmen wurde fortgesetzt, bis auch

die Gallerte wieder zerfiel und graugrüne Flocken ausschied, von denen abfiltriert wurde. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit heißem, destilliertem Wasser wurde das Filtrat auf dem Wasserbade praktisch bis zur Trockne eingedampft. Der gelblich-braune, etwas brenzlich riechende Rückstand, der hauptsächlich aus Ammoniumchlorid bestand und auch das gesuchte Glykol enthielt, wurde mit kleinen Mengen Methylalkohol wenige Male ausgelaugt und von ungelöstem Ammoniumchlorid abfiltriert. Dieses Filtrat, welches die Hauptmenge des Glykols und Spuren von Ammonsalz gelöst enthielt, wurde in der von Fr. Pregl angegebenen Vorrichtung für Mikrovakuumdestillationen eingeengt und dann der Destillation unterworfen; als Heizbad diente Schwefelsäure, gekühlt wurde mit Eiswasser.

Der nach der Mikromethode von Siwoloboff bestimmte Siedepunkt des Destillates deutete auf Äthylenglykol; gef. 196° statt 197°. Um aber ganz sicher zu gehen, wurde das Glykol auf dem Wasserbade mit Salpetersäure oxydiert. Bei Anwesenheit von Tetramethylenglykolat müßte hierbei Bernsteinsäure entstehen. Es entstand aber ausschließlich Oxalsäure, wie durch die charakteristische Form des Bleisalzes[1]), sowie durch das unlösliche Calciumsalz nachgewiesen werden konnte. Trotz wiederholter Destillation von kleinen Proben konnten kein einziges Mal die leicht zu ermittelnden Krystalle des bernsteinsauren Bleis gefunden werden. Damit war festgelegt, daß bei der Einwirkung von Chrom-(II)-halogenid auf Dioxan nur Äthylenglykolat entstanden war.

b) Reaktionsprodukte von Chrom-(II)-halogeniden mit Benzyläthyläther

Zur Verwendung gelangte ein Benzyläthyläther, der, aus Benzylchlorid mit überschüssigem Kaliumäthylat bereitet, nach mehrfacher Fraktionierung konstant bei 185° überging[2]).

Wie schon betont, kam es bei der Umsetzung fast ausschließlich zur Bildung von Äthylaten, denen Benzylate nur spurenweise beigemengt waren. Man konnte das nur dadurch feststellen, daß die an sich völlig geruchlosen Ammoniakate

[1]) Behrens, Mikrochemische Analyse, IV, S. 42—44 (1895).
[2]) Näheres vgl. Diss. von H. Kraft, Leipzig 1933.

beim Lösen in Wasser den charakteristischen Geruch nach Benzylalkohol annahmen.

0,3587 g Subst.: 0,3871 g AgBr, 0,0779 g Cr_2O_3. — 0,2800 g Subst. verbrauchten 24,50 ccm n/10-H_2SO_4.

$[CrBr_2—OC_2H_5(NH_3)_2].{}^1/_2\,C_4H_{10}O$

Ber.	Cr 15,1	Br 46,3	NH_3 14,8
Gef.	„ 14,9	„ 45,9	„ 14,9

Gef. At.-Verhältnis Cr : Br : NH_3 = 1 : 2 : 3,05

0,3101 g Subst.: 0,3588 g AgBr. — 0,1758, 0,1134 g Subst. verbrauchten 15,60, 10,09 ccm n/10-H_2SO_4.

$[CrBr_2.OC_2H_5(NH_3)_3].{}^1/_4\,C_4H_{10}O$

Ber. Br 49,0 NH_3 15,7 Gef. 49,2 NH_3 15,3, 16,1

Beispiele für Gemische mit Chromtriäthylat wurden sehr häufig beobachtet. Nachstehend führen wir einige an.

0,1088 g Subst.: 0,1077 g AgBr, 0,0271 g Cr_2O_3. — 0,1268 g Subst. verbrauchten 13,60 ccm n/10-H_2SO_4.

$[CrBr_2—OC_2H_5(NH_3)_3].NH_3 + 0{,}25[Cr(OC_2H_5)_3]{}^1/_2\,C_4H_{10}O$

Ber.	Cr 17,1	Br 42,02	NH_3 17,9
Gef.	„ 17,0	„ 42,10	„ 18,3

Mit Chrom-(II)-chlorid wurden nur Mischprodukte erhalten; der Anteil an $Cr(OC_2H_5)_3$ schwankt zwischen 0,15 und 0,29 Molen.

0,4429 g Subst.: 0,4763 g AgCl, 0,1452 g Cr_2O_3.

$[CrCl_2—OC_2H_5(NH_3)_3].{}^1/_4\,C_4H_{10}O + 0{,}15[Cr(OC_2H_5)_3]{}^1/_4\,C_4H_{10}O$

Ber. Cr 22,3 Cl 26,4 Gef. Cr 22,4 Cl 26,6

0,5143 g Subst.: 0,5271 g AgCl, 0,1795 g Cr_2O_3. — Verbrauch an n/10-H_2SO_4 52,50 ccm.

$[CrCl_2—OC_2H_5(NH_3)_3] + 0{,}29[Cr(OC_2H_5)_3].{}^1/_2\,C_4H_{10}O$

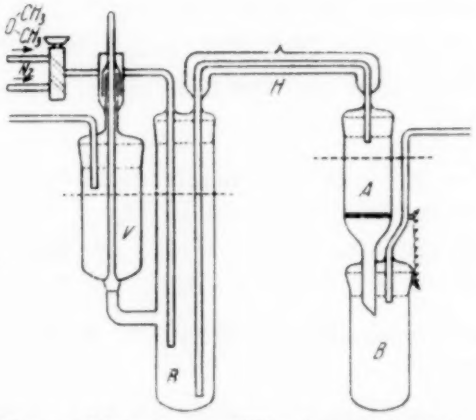
Ber.	Cr 23,6	Cl 25,0	NH_3 18,0
Gef.	„ 23,9	„ 25,4	„ 17,4

c) Einwirkung von Chrom-(II)-halogeniden auf Methyläther

Der Methyläther wurde einer Bombe entnommen und zur Reinigung durch eine Intensivwaschflasche geleitet, die eine gesättigte Lösung von Eisen-(II)-sulfat enthielt. Dann perlte er durch eine Suspension von Silberoxyd(-hydrat) in starker Kalilauge, wurde hierauf in einem mit Chlorcalcium gefüllten Turm vorgetrocknet und schließlich, um ihn weitgehend von Feuchtigkeit zu befreien, noch einmal über Ätzkali bei

etwa -70—80^0 kondensiert. Im gesamten Reinigungs- und Trockenaggregat war vorher die Luft durch reinen Stickstoff verdrängt worden.

Infolge des tiefen Siedepunktes des Methyläthers war für die Umsetzung mit Chrom-(II)-salz eine Spezialapparatur nötig (vgl. Abb. 2). Das eigentliche Reaktionsgefäß *R* ist mit einem seitlich angebrachten Sicherheitsventil *V* versehen, welches, um das Eindringen von Luft zu verhindern, mit Schliffen ausgestattet ist; *R* steht durch ein Heberohr *H* in Verbindung mit der Fritte *A*.



Die Kühlung erfolgte bis zur Höhe der gestrichelten Linien

Abb. 2. Apparat für die Umsetzung von CrX_2 mit Dimethyläther unter Stickstoff

Der Gang der Darstellung der Chromsalzlösungen ist nun folgender: Zunächst wird nach hinreichendem Hindurchleiten von reinem Stickstoff das Reaktionsgefäß *R* mit Chrom-(II)-salz beschickt. Hierauf wird bei passender Kühlung der gereinigte Methyläther über dem Salz kondensiert. Haben sich etwa 20—25 ccm Äther verflüssigt, so wird die Zufuhr desselben unterbunden und die ganze Apparatur einige Zeit (meistens genügen 2 Stunden) in den Kältebädern stehen gelassen. Dann wird die intensiv farbige Lösung, die bei den Umsetzungen mit Chrom-(II)-chlorid olivenfarben, mit Chrom-(II)-bromid rotbraun aussieht, mit Stickstoff durch das Heberohr *H* in die Frittennutsche *A* gedrückt, durch die sie unter dem Druck des Stickstoffes rasch nach *B* durchfiltriert und so von dem mitgerissenen Salz befreit wird. Das Heberohr *H* ist durch einen evakuierten Mantel gegen raschen Wärmeaustausch

geschützt. Ist alles filtriert, so wird nach Entfernung der übrigen Apparateteile trockenes Ammoniak in *B* eingeleitet, das sich auch zum größten Teil kondensiert. Von Zeit zu Zeit wird leicht geschüttelt, wobei sich die beiden Flüssigkeiten, Methyläther und Ammoniak, miteinander mischen. Das Komplexsalz scheidet sich hierbei stets in intensivfarbiger, schmierig-öliger Beschaffenheit am Gefäßboden aus. Nach beendeter Ausfällung läßt man das Gemisch von Ammoniak und Methyläther im Vakuumexsiccator unter ständigem, leichtem Saugen verdunsten; ist dieses erfolgt, so kann das inzwischen trocken und spröde gewordene Komplexsalz leicht und rasch aus dem Gefäß entfernt werden. Das Salz wird wie üblich gewichtskonstant gemacht und schließlich der analytischen Untersuchung zugeführt.

1. Triamminchromdichlormethylat. 0,0769 g Subst: 0,0993 g AgCl und verbrauchten 10,85 ccm n/10-H_2SO_4.

$[CrCl_2.OCH_3(NH_3)_3].{}^1/_3C_2H_6O$	Ber.	Cl 32,1	NH_3	23,2
	Gef.	„ 31,9	„	24,0

2. Triamminchromdibromäthylat. 0,0748 g Subst.: 0,0960 g AgBr, 0,0193 g Cr_2O_3.

$[CrBr_2.OCH_3(NH_3)_3]$	Ber.	Cr 17,7	Br	54,4
	Gef.	„ 17,7	„	54,0

0,0964 g Subst.: 0,1194 g AgBr, 0,0242 g Cr_2O_3.

$[CrBr_2.OCH_3(NH_3)_3].{}^1/_4C_2H_6O$	Ber.	Cr 17,0	Br	52,3
	Gef.	„ 17,2	„	52,7

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 153 und 154

Autorenregister

Andersson, Gretel s. Terje Enkvist.

Battenberg, Ernst s. H. Meerwein

Blank, H. s. P. Pfeiffer.

Benrath, A. und G. Ritter, Das reziproke Salzpaar $CoSO_4 + (KCl)_2 = CoCl_2 + K_2SO_4$, II **154**, 40.

Braun, Paula s. H. Rheinboldt.

Breitbach, J. s. P. Pfeiffer.

Coenen, M. L. s. R. Wizinger **153**, 127.

Dilthey, W. u. P. Huchtemann, Hocharylierte Fulvene **154**, 238.

Dilthey, W., Maryke Inckel und Horst Stephan, Die Oxydation der Ketone mit Perhydrol **154**, 219.

Dilthey, W. und H. Passing, Umesterung in der Reihe der hydroxylierten Phenyl-β-naphthylamine **153**, 26 —, Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phencyclon **153**, 35.

Dressler, H. s. B. Helferich.

Enkvist, Terje, Über die Kondensation von Cyanacetamid und Formaldehyd. III. Mitteilung. Sekundäre Amine als Katalysatoren **153**, 116.

Flume, Else s. H. Rheinboldt.

Fuchs, Erich s. Franz Hanus.

Glaser, H. und P. Pfeiffer, Nickelkomplexsalze mit 4-zähligem und 6-zähligem Zentralatom **153**, 300.

Glaser, H. s. P. Pfeiffer.

Gleu, Karl u. Siegfr. Nitzsche, Methylierte und methoxylierte 9-Chloracridine, Acridone und N-Methylacridone **153**, 200 —, Methylierte und methoxylierte N-Methylthioacridone und N-Methylacridonanile **153**, 225 —, Methylierte und methoxylierte N, N′-Dimethyldiacridone und N, N′-Dimethyldiacridyliumsalze **153**, 233.

Gold, Heinrich s. H. Meerwein.

Griebel, R. s. B. Helferich.

Hanus, Franz u. Erich Fuchs, Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehydharzen **153**, 327.

Hein, Franz, Zur Bildung von Chromorganoverbindungen aus Chromkomplexsalzen **153**, 160.

Hein, Fr. und H. Kraft, Umsetzungen von Äthern mit Chrom-(2)-haloiden **154**, 285.

Helferich, B., H. Dressler und R. Griebel, Ester der Methansulfonsäure in der Zuckergruppe **153**, 285.

Hilpert, R. s. P. Pfeiffer.

Hofmann, Paul s. H. Meerwein.

Höter, Helmut s. Paul Rabe.

Huchtemann, P. s. W. Dilthey.

Hückel, Walter und Maria v. Schalscha-Ehrenfeld, Die Assoziation d. Nitrotoluole **154**, 57.

Inckel, Maryke s. W. Dilthey.

Klemm, Wilhelm s. H. Senff.

Kobs, H. s. P. Pfeiffer.

König, Otto s. H. Rheinboldt.

Kraft, H. s. Fr. Hein.

Lauber, Albert s. H. Rheinboldt.

Lohmann, Heinrich, Über eine Reaktion zwischen Äthylenoxyden und Pyridinderivaten **153**, 57.

Meerwein, Hans, Ernst Battenberg, Heinrich Gold, Emanuel Pfeil und Georg Willfang, Über tertiäre Oxoniumsalze II, **154**, 83.

Meerwein, H., P. Hofmann und F. Schill, Halogen-verschiebungen und -abspaltungen bei aromatischen Halogenverbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren **154**, 266.

Müller, Arno, Über terpenchromogene bzw. terpenochrome Verbindungen. II. Mitteilung. Spektroskopische Untersuchungen über die bei der EM-Reaktion mit ätherischen Ölen auftretenden Farbstoffe **153**, 77 —, Zur Kenntnis des Jonens **154**, 82 —, Die Lumineszenz (Fluorescenz) der Riechstoffe im filtrierten ultravioletten Licht **154**, 209.

Nitzsche, Siegfried s. K. Gleu.

Passing, Heinrich, Thiazolderivate (Arylierte Pyridine, X) **153**, 1.

Passing, Heinrichs. W. Dilthey.

Pfeiffer, P. u. H. Blank, Primärverbindungen bei Grignardreaktionen **153**, 242.

Pfeiffer, P., J. Breitbach und W. Scholl, Alkaloidartige Verbindungen aus Brasilin und Hämatoxylin **154**, 157.

Pfeiffer, P. u. H. Glaser, Austausch der Aminreste in den inneren Komplexsalzen der Schiffschen Basen **153**, 265.

Pfeiffer, P. s. H. Glaser.

Pfeil, Emanuel s. H. Meerwein.

Piantanida, Miho, Über die Einwirkung von Ammoniak auf einige 3-substituierte 1,5-Dibrompentane **153**, 257.

Rabe, Paul u. Helmut Höter, Zur Charakterisierung und Herstellung des Epichinins und Epichinidins. (Zur Kenntnis der China-Alkaloide. XXXI. Mitteilung) **154**, 66.

Rheinboldt, H., Choleinsäuren aliphatischer Kohlenwasserstoffe **153**, 313.

Rheinboldt, H. u. Franz Tappermann, Zur Geschichte der Nitrosylmercaptide oder Thionitrite **153**, 65.

Ritter, G. s. A. Benrath.

Schalscha-Ehrenfeld, Maria v. s. W. Hückel.

Schill, Friedrich s. H. Meerwein.

Scholl, W. s. P. Pfeiffer.

Senff, Heinz u. Wilh. Klemm, Magnetochemische Untersuchungen, XXXV, Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins **154**, 73.

Stephan, Horst s. W. Dilthey.

Tappermann, Franz s. Heinr. Rheinboldt.

Taurinš, Alfred, Pyridonaphthalone **153**, 177 —, Die Kondensation von Diphensäure-anhydrid mit Methyl-pyridinen und Methylchinolinen **153**, 189.

Theilacker, Walter, Zur Bildung der Benzoxazole aus o-Aminophenolen **153**, 54.

Ullrich, Friedrich, Die Bildung von Ozon beim Erhitzen schwefelsaurer Persulfatlösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und in Gegenwart von Cellulose **153**, 91.

Wizinger, R., Über die Additionsreaktionen einseitig positivierter Systeme **154**, 1.

Wizinger, R. u. M. L. Coenen, Über den Umsatz von Nitrochlorbenzolen mit einseitig positivierten Äthylenen **153**, 127.

Willfang, Georg s. H. Meerwein.

Wolf, Leopold, Zur Verwendung der Hempelschen Vierkugel-Gaspipetten **153**, 263 —, Nachtrag zu meiner Mitteilung. Zur Verwender Hempelschen Vierkugel-Gaspipetten **154**, 284.

Ziegler, Erich s. Franz Hanus.

Sachregister

Acetamid (Einwirkung von Triäthyloxoniumborfluorid, auf . . .) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 154.

Acetiminoäthyläther, borfluorwasserstoffsaurer (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 154.

Acetobrom d-iso-rhamnose (B. Helferich u Mitarb.) **153**, 291.

Acetonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 232.

Acetophenonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 234.

N-Acetyl-N-(p-oxyphenyl)-β-naphthylamin (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 33.

Acridone (Methylierte u. methoxylierte 9-Chloracridine, . . . und Methylacridone) K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 200.

Additionsreaktionen (Über die . . . einseitig positivierter Systeme) (R. Wizinger) **154**, 1.

Alkaloidartige Verbindungen aus Brasilin und Hämatoxylin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 157.

Amine, sekundäre, als Katalysatoren (T. Enkvist) **153**, 116.

p-Aminobenzophenon + Äthylmagnesiumbromid (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 249.

p-Aminobenzophenon + Benzylmagnesiumbromid (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 253.

p-Aminobenzophenon + n-Butylmagnesiumbromid (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 252.

p-Amino-benzophenon + Isopropylmagnesiumbromid (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 251.

o-Aminophenole (Zur Bildung der Benzoxazole aus . . .) (W. Theilacker) **153**, 54.

Aminreste (Austausch der . . . in den inneren Komplexsalzen der Schiffschen Basen (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 265.

Ammoniak (Über die Einwirkung von . . . auf einige 3-substituierte 1,5-Dibrompentane) (M. Piantanida) **153**, 257.

Anhydro-tetramethyl-hämatoxylonol-oxim (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 178.

Anhydro-trimethyl-brasilonol-oxim (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 171.

Anhydro-trimethyl-brasilonol-oximmethyläther (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 172.

1-Anilino-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 30.

1-Anilino-2-naphthol-O-benzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 31.

1-Anilino-2-naphthol N-benzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153** 30.

1-Anilino-2-naphthol-O,N-dibenzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 32.

3-(p-Anisyl)-2-benzal-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 19.

3-(p-Anisyl)-2-benzyl-naphthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 19.

3-(p-Anisyl)-2-imino-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 18.

3-(p-Anisyl)-2-methyl-naphthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 20.

3-(p-Anisyl)-naphthiazolon-(2) (H. Passing) **153**, 19.

3-(p-Anisyl)-4,5-(2′,1′-naphtho)-thiazolin (H. Passing) **153**, 17.

N-(p-Anisyl)-β-naphthylamin (H. Passing) **153**, 17.

3-(p-Anisyl)-2-(nitrosimino)-naphthiazolin (H Passing) **153**, 18.

Antimonpentachlorid-diäthyläther-at (Anlagerung von Chloräthyl an . . .) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 123.

Antimonpentachlorid-diäthyläther-at (Einwirkung von . . . . auf Äthylenoxyd) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 115.

Antipyrin (R. Wizinger) **154**, 23.
Assoziation der Nitrotoluole (W. Hückel u. M. v. Schalscha-Ehrenfeld) **154**, 47.
Äther (Umsetzung von Äthern mit Chrom-(2)-haloiden (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 285.
3-Äthyl-2-benzal-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 21.
3-Äthyl-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 20.
Äthylenchlorhydrin-beryllium-chloralkoholat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 139.
Äthylenoxyd (Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf ... bei tiefer Temperatur) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 126.
Äthylenoxyd (Einwirkung von Borfluorid-pyridin auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 134.
Äthylenoxyd (Einwirkung von Borfluorid-trimethylamin auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 136.
Äthylenoxyde (Über eine Reaktion zwischen ...n und Pyridinderivaten) (H. Lohmann) **153**, 57.
Äthyl-α,α'-dimethyl-tetramethylen-oxonium-hexachloro-antimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 145
O-Äthylisoharnstoff, borfluorwasserstoffsaurer (H. Meerwein und Mitarb.) **154**, 154.
3-Äthyl-naphthiazolon (2) (H. Passing) **153**, 20.
Äthyl-pentamethylen-oxonium-hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 146.
Äthylpentamethylenoxonium-tetrachloroauriat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 148.
p-Äthylphenoldialkohol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 331.
p-Äthylphenoldialkohol-p-toluolsulfonsäureester (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 334.

Benzoesäure-äthylimidchlorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 155.
Benzonitril (Einwirkung von Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 155.
Benzonitril-aluminiumchlorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 155.
Benzoxazole (Zur Bildung der ... aus o-Aminophenolen) (W. Theilacker) **153**, 54.
Benzylacetonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 232.
Benzyläthyläther (Reaktionsprodukte von Chrom-(2)-halogeniden mit ...) (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 305.
Bis-piperidinomethyl-cyanacetamid (T. Enkvist) **153**, 123.
Borfluorid-diäthyl-ätherat (Anlagerung von Methylfluorid an ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 121.
Borfluorid-dimethylätherat (Anlagerung von Methylfluorid an ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 120.
Borfluorid-dimethylätherat (Einwirkung von n-Propylfluorid auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 122.
Borfluorid-trimethylamin (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 136.
Brasilin (Alkaloidartige Verbindungen aus ... und Hämatoxylin) (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 157.
Bromdianisyläthylen (R. Wizinger) **154**, 1.
4-Bromresorcin-dimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 279.
p-n-Butylphenoldialkohol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 332.
p-tert.-Butylphenoldialkohol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 332.

[Carbaminylthioglykolsäure]-methylanilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 68.
[Carbaminyl-thioglykolsäure]-α-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 71.
[Carbaminylthioglykolsäure]-β-naphthylamid (H. Rheinboldt u. Tappermann) **153**, 73.
2-Carbäthoxy-oxy-4-methoxy-benzoylchlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 201.
Ceten-choleinsäuren (H. Rheinboldt) **153**, 325.
Cetylbenzol-desoxycholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 323.

China-Alkaloide (Zur Kenntnis der ...) XXXI. Mitteilung (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 66.
Chinodiphenon (A. Tauriņš) **153**, 194.
1-[Chinolyl-(2)]-3, 4, 5, 6-dibenzocycloheptan-dion-(2,7) (A. Tauriņš) **153**, 194.
9-Chloracridine (Methylierte und methoxylierte ... Acridone und N-Methylacridone (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 200.
γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 115.
γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther-aluminiumchloralkoholat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 117.
γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther-ferrichloralkoholat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 120.
γ-Chlorpropylenglykol-monomethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 113.
4-Chlorresorcin-dimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 280.
Choleinsäuren aliphatischer Kohlenwasserstoffe (H. Rheinboldt) **153**, 313.
Chromacetessigesteräthylat (Fr. Hein) **153**, 170.
Chrom-o-acetophenolat (Fr. Hein) **153**, 170.
Chromacetylacetonat (Fr. Hein) **153**, 169.
Chromalanin (Fr. Hein) **153**, 176.
Chromalizarin (Fr. Hein) **153**, 173.
Chromchinizarin (Fr. Hein) **153**, 174.
Chrom-dibromglykolat-p-phenylendiamin-komplexe (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 302.
Chromdihalogenglykolat-ammoniakate (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 301.
Chromglycin (Fr. Hein) **153**, 175.
Chrom-(2)-haloide (Umsetzungen von Äthern mit ...) Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 285.
Chromkomplexsalze (Zur Bildung von Chromorganoverbindungen aus ...) (Fr. Hein) **153**, 160.
Chromorganoverbindungen (Zur Bildung von ... aus Chromkomplexsalzen) (Fr. Hein) **153**, 160.
Chrom-1-oxyanthrachinon (Fr. Hein) **153**, 173.
Chromoxychinolin (Fr. Hein) **153**, 174.
Chrompäonolat (Fr. Hein) **153**, 172.
Chromxanthogenat (Fr. Hein) **153**, 175.
Cyanacetamid (Über die Kondensation von ... und Formaldehyd) (T. Enkvist) **153**, 116.
Cyclohexanonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 229.
Cyclohexatriene (R. Wizinger) **154**, 16.
p-Cyclohexyl-phenoldialkohol-dibromid (F. Hanus) **153**, 334.
p-Cyclohexyl-phenoldialkohol-p-toluol-sulfonsäureester (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 334.
Cyclooctatetraen (R. Wizinger) **154**, 16.
Cyclopentanonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 231.

β-Dekalol (Ebullioskopische Messungen in Benzol, in Cyclohexan) (Hückel u. v. Schalscha-Ehrenfeld **154**, 64.
Desoxo-anhydro-tetramethyl-hämatoxylonol-oxim (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 182.
Desoxo-anhydro-trimethyl-brasilonol-oxim (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 173.
Desoxo-anhydro-trimethyl-brasilonoloxim-methyläther (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 175.
1, 2, 3, 4-Diaceton-6-mesyl-galaktopyranose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 298.
Diaceton-(1,2—5,6)-3-mesyl-glucofuranose (B. Helferich) u. Mitarb.) **153**, 292.
O,N-Diacetyl-o-aminophenol (W. Theilacker) **153**, 56.
2,6-Diacetyl-3-mesyl-methyl-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 295.
2,6-Diacetyl-3-mesyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 296.
5,6-Diacetyl-1,2-monoaceton-3-mesyl-glucofuranose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 297.
Diacridyliumsalze (substituierte) (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 241.

Diaquo-di-äthylendiamin-nickel-perchlorat (H. Glaser u. Pfeiffer) **153**, 308.
Diaquo-di-symm.-diäthyläthylendiamin-nickel perchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 309.
Diarylacroleine (R. Wizinger) **154**, 20.
Diaryläthylene (R. Wizinger) **154**, 20.
Diäthyl-oxäthyl-sulfoniumborfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 152.
Diäthyl-oxäthyl-sulfonium-hexachloro-antimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 152.
3-(Diäthyl-methyl)-1,5-dibrompentan (M. Piantanida) **153**, 259.
4-(Diäthyl-methyl)-piperidin (M. Piantanida) **153**, 260.
4-(Diäthyl methyl)-tetrahydro-pyran M. Piantanida) **153**, 259.
9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethyl-amino-phenyl)-imin W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 46.
9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethyl-aminophenyl)-iminoxim (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 50.
Dibromaddukt des 2,3,4,5-Tetraphenyl-fulvens (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 252.
Dibromdianisyläthylen (R. Wizinger) **154**, 1.
1,5-Dibrompentane (Über die Einwirkung von Ammonik auf einige 2-substituierte ...) (M. Piantanida) **153**, 257.
Dibromresorcin-dimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 279, 280.
α,α′-Dichlorhydrin-beryllium-chloralkoholat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 137.
α,α′-Dichlorhydrin-wismutchloralkoholat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 140.
4,6-Dichlorresorcin-dimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 280.
Di-unsymm.-Diäthyläthylendiamin-nickel-perchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 310.
4,4′-Di-(diäthyl-methyl)-bis-piperidinium-spiran-bromid (M. Piantanida) **153**, 261.
4,4′-Di-(isopropyl)-bis-piperidinium-spiran-bromid (M. Piantanida) **153**, 261.
4,6-Dijodresorcin-dimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 275.
1,1′-(2,2′-; 3,3′-; 4,4′-) Dimethoxy-diacriden (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 240.
α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-nitro-propan (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 195.
α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-acetylamino-propanol (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 196.
α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 195, 197.
1-(2′,4′-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin-oxyd (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 172.
1-(2′,4′-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-7,8-dimethoxy-isochinolin (Synthese) (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 193, 198.
1-(2′,4′-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethyloxyisochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 174.
Dimethylaminobenzophenon + Äthylmagnesiumbromid (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 253.
Dimethylaminobenzophenon + Benzylmagnesiumbromid (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 255.
Dimethylaminobenzophenon + n-Butylmagnesiumbromid (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 255.
2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,6-diphenyl-4,5-(o,o′-biphenylen)-oxazin (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 51.
Dimethylaminophenylimin des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 253.
N,N′-Dimethyldiacridene (Methylierte und methoxylierte ... und N,N′-Dimethyldiacridyliumsalze) (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 233.
1,1′-(2,2′-; 3,3′-; 4,4′-) Dimethyldiacriden (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 240.
N,N′-Dimethyldiacridyliumsalze (Methylierte und methoxylierte N,N′-Dimethyldiacridene und ...) (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 233.

α'-γ-Dimethyl-α-pyrido-diphenon (A. Tauriņš) **153**, 199.

α'-γ-Dimethyl-α-pyrido-naphthalon (A. Tauriņš) **153**, 187.

1-[4 6-Dimethyl-pyridyl-(2)]-3,4,5,6-dibenzo-cycloheptan-dion-(2,7) (A. Tauriņš) **153**, 199.

2-[4, 6-Dimethyl-pyridyl-(2)]-peri-naphthindandion-(1,3) (A. Tauriņš) **153**, 187.

Dimethyl-β resorcylsäurechlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 193.

Dioxan (Einwirkung von Chrom-(2)-haloiden auf . . .) (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 299.

N,N-(p,p'-Dioxydiphenyl)-thioharnstoff (H. Passing) **153**, 24.

Diphensäureanhydrid (Die Kondensation von . . . mit Methyl-pyridinen und Methyl-chinolinen) (A. Tauriņš) **153**, 189.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 262.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 262.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen) cyclopentadienon (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 46.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-fulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 261.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 260.

1,1-Diphenyl-3,7-dimethyl-1,6-dioxy-octan (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 237.

4,4'-(Diphenyl-methyl)-bis-piperidinium-spiran-bromid (M. Piantanida) **153**, 262.

3-(Diphenyl-methyl)-1,5-dibrompentan (M. Piantanida) **153**, 260.

4-(Diphenyl-methyl)-piperidin (M. Piantanida) **153**, 262.

4-(Diphenyl-methyl)-tetrahydropyran (M. Piantanida) **153**, 259.

2,5-Diphenyl 3,4-(1,8-naphthylen)-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 264.

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 264.

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-fulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 263.

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 263.

N,N-Diphenylthioharnstoff (H. Passing) **153**, 10.

4,6-Diphenyl-2-trinitrophenylmethylenpyran (Wizinger u. Coenen) **153**, 150.

Di-n-propylketonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 233.

Dirhodanato-di-unsymm.-diäthyl-äthylendiamin nickel (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 311.

Dithiodiglykolsäure-bis-α-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 73.

Dithiodiglykolsäure-bis-β-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 74.

Dithioglykolsäure-bis-methylanilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 70.

Diveratryläthylen (R. Wizinger) **154**, 6.

Dodecan-apocholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 317.

Dodecan-desoxycholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 317.

Epichinidin (Zur Charakterisierung und Herstellung des Epichinins und . . .) (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 66.

Epichinidin-hydrobromid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 68.

Epichinidin-mono-hydrobromid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 69.

Epichinidin-mono-rhodanid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 69.

Epichinidin-rhodanid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 68.

Epichinin (Charakterisierung und Herstellung des . . . und Epichinidins) (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 66.

Epichinin - epichinidin - sulfat (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 68.
Epichinin - hydrobromid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 69.
Epichinin-rhodanid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 69.
Epichlorhydrin (Einwirkung von Antimonpentachlorid - diäthyläther auf . . . bei tiefer Temperatur) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 124.
Epichlorhydrin (Einwirkung von Berylliumchlorid-ätherat auf . . .) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 137.
Epichlorhydrin (Einwirkung von Borfluorid-diäthylätherat auf . . . bei tiefer Temperatur) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 130.
Epichlorhydrin (Einwirkung von Borfluorid-dimethylätherat auf . . . bei tiefer Temperatur (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 129.
Epichlorhydrin (Einwirkung von Borfluorid - pyridin auf . . .) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 136.
Epichlorhydrin (Einwirkung von Wismuttrichlorid-ätherat auf . . .) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 140.
Epichlorhydrin (Einwirkung von Zinntetrachlorid - diäthylätherat auf . . .) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 132.

α-Fenchol (Kryoskopische Messungen in Benzol, in Cyclohexan) (Hückel und v. Schalscha-Ehrenfeld) **154**, 64.
Formaldehyd (Über die Kondensation von Cyanacetamid und . . .) (T. Enkvist) **153**, 116.
Fulvene, hocharylierte (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 238.

Gesamtpolytherme des reziproken Salzpaares (A. Benrath u. G. Ritter) **154**, 49.
Grignardreaktionen (Primärverbindungen bei . . .) (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 242.
Guanidin (R. Wizinger) **154**, 23.

Halogen-verschiebungen und -abspaltungen bei aromatischen Halogenverbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren (Hans Meerwein u. Mitarb.) **154**, 266.
Hämatoxylin (Alkaloidartige Verbindungen aus Brasilin und . . .) (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 157.
Harnstoff (R. Wizinger) **154**, 23.
Harnstoff (Einwirkung von Triäthyloxonium-borfluorid auf . . .) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 154.
Hempelsche Vierkugel-Gaspipetten (Zur Verwendung der . . .) (L. Wolf) **153**, 263.
Heptacosen-(13)-choleinsäuren (H. Rheinboldt) **153**, 324.
n - Hexadecan - apocholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 319.
n-Hexadecan-desoxycholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 318.
2, 4, 5, 2′, 4′, 5′ - Hexamethoxydiphenyl (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 281.
2, 3, 4, 5, 6, 6 - Hexaphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 258.

Iminopyrin (R. Wizinger) **154**, 23.
3-(Isopropyl)-1, 5-dibrom-pentan (M. Piantanida) **153**, 259.
4-(Isopropyl)-piperidin (M. Piantanida) **153**, 260.

Jodanisol (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 278.
5 - Jod - oxyhydrochinon - trimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 281.
O-Jodphenol (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 279.
4 - Jodresorcin - dimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 275.
Jonen (Zur Kenntnis des . . .) (Arno Müller) **154**, 82.
α-Jonen (A. Müller) **154**, 82.
β-Jonen (A. Müller) **154**, 82.

Ketone (Die Oxydation der . . . mit Perhydrol) (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 219.
Kohlenwasserstoffe (Choleinsäuren-aliphatischer . . .) (H. Rheinboldt) **153**, 313.

Komplexsalze (Austausch der Aminreste in den inneren Komplexsalzen der Schiffschen Basen) (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 265.
p - Kresoldialkohol - toluolsulfonsäureester - dibromid (F. Hanus) **153**, 336.

Luminescenz (Fluorescenz), Die ... der Riechstoffe im filtrierten ultravioletten Licht (A. Müller) **154**, 209.

Magnetochemische Untersuchung., XXXV. Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins (H. Senff u. W. Klemm) **154**, 73.
3 - Mesyl - 2, 6 - diacetobrom - α - d-glucose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 294.
3-Mesyl-d-glucose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 293.
3-Mesyl - phenol - β - d - glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 297.
3 - Mesyl - 2,5,6-triacetobrom - α - d-glucofuranose (B. Helferich u. Mitarb. **153**, 298.
3 - Mesyl - 2,4,6 - triacetobrom - α - d-glucose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 293.
Metahemipinsäure (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 191.
Metahemipinsäure - äthylimid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 191.
Methansulfonsäure (Ester der ... in der Zuckergruppe) (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 285.
1-Methoxyacridon-hydrochlorid (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 219.
1-Methoxy-9-chloracridin (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 217.
4-Methoxy-9-chloracridin (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 216.
6 - Methoxydiphenylamin - 2 - carbonsäure (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 213.
1 - Methoxy - N - methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, **222**.
2 - Methoxy - N - methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 223.
3 - Methoxy - N - methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 224.
1-(2,3,4-)Metoxy - N - methylacridonanil K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 232.
1-(2,3,4-)Methoxy - N - Methyl - thioacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 231.
5-Methoxy-1,3,3-trimethyl- 2-2′,3′-dichlor-4′,6′-dinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 157.
5-Methoxy - 1,3,3-trimethyl - 2-4′,6′-dinitro - 3′ - chlorphenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 155.
5-Methoxy - 1,3,3 - trimethyl - 2 - dinitronaphthylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 154.
5-Methoxy - 1,3,3 - trimethyl - 2 - dinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 153.
5-Methoxy - 1,3,3-trimethyl - 2 - trinitrophenylmethylen - indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 149.
1-Methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 219.
N-Methylacridonanile (Methylierte und methoxylierte N-Methylthioacridone und ...) (K. Gleu u. Nitzsche) **153**, 225.
N-Methylacridone (methylierte und methoxylierte 9 - Chloracridine, Acridone und ...) (K. Gleu u. S. Nitzsche **153**, 200.
Methyläther (Einwirkung von Chrom-(2)-halogeniden auf ...) (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 306.
3-Methyl-2-äthyl- benzthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 22.
Methyl - äthylketon - peroxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 233.
3-Methyl-4, 5-(2′, 1′,-benzo)-thiazolin (H. Passing) **153**, 21.
2-Methyl-benzoxazol (W. Theilacker) **153**, 56.
3-Methyl-benzthiazolon (2) (H. Passing) **153**, 21.
3 - Methyl - 2 - benzyl - benzthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 21.
Methyl chinoline (Die Kondensation von Diphensäure - anhydrid mit Methylpyridinen und ...) (A. Tauriņš) **153**, 189.
1-[6-Methyl-chinolyl- (2)]-3,4,5,6-dibenzocycloheptan - dion - (2,7) (A. Tauriņš) **153**, 197.

Methyl-9-chloracridin (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 216.
6-Methyl-2-chlorbenzoesäure (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 213.
4-Methylcyclohexanonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 230.
Methyl-diäthyl-oxoniumborfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 121.
Methylendinaphthoxanthen (R. Wizinger) **154**, 17.
N-Methyl-2-dinitrophenylmethylendihydrochinolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 152.
3-Methyl-diphenylamin-2-carbonsäure (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 213.
5-Methyldiphenylamin-2-carbonsäure (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 213.
1-Methyl-N-methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 221.
2-Methyl-N-methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 222.
3-Methyl-N-methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 222.
1-(2,3,4-)Methyl-N-methylacridonanil) (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 232.
1-(2,3,4)-Methyl-N-methyl-thioacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 231.
Methyl-pyridine (Die Kondensation von Diphensäure-anhydrid mit ... und Methylchinolinen) (A. Tauriniš) **153**, 189.
α'-Methyl-α-pyrido-diphenon (A. Tauriniš) **153**, 198.
γ-Methyl-α-pyrido-diphenon (A. Tauriniš) **153**, 198.
α'-Methyl-α-pyrido-naphthalon (A. Tauriniš) **153**, 185.
γ-Methyl-α-pyrido-naphthalon (A. Tauriniš) **153**, 186.
1-[4-Methyl-pyridyl-(2)]-3,4,5,6-dibenzocycloheptan-dion-(2,7) A. Tauriniš) **153**, 198.
1-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-3,4,5,6-dibenzocycloheptan-dion (2,7) (A. Tauriniš) **153**, 198.
2-[Methyl-pyridyl-(2)]-peri-naphthindandion (A. Tauriniš) **153**, 186.
2-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-peri-naphthindan-dion-(1,3) (A. Tauriniš) **153**, 185.
N-Methylthioacridone (Methylierte und methoxylierte ...) und N-Methylacridonanile) (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 225.
N-Methyl-2-trinitrophenylmethylen-dihydrochinolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 148.
Michlers Keton (Versuche mit...) (P. Pfeiffer u. H. Blank) **153**, 255.
Molekülverbindung von α-Pyridonaphthalon mit Naphthylsäureanhydrid (A. Tauriniš) **153**, 183.

N,N-(β-Naphthyl)-(p-anisyl)-thioharnstoff (H. Passing) **153**, 17.
N,N-(β-Naphthyl)-phenyl-thioharnstoff (H. Passing) **153**, 13.
N,N-(β-Naphthyl)-(p-tolyl)-thioharnstoff (H. Passing) **153**, 15.
Nickelkomplexsalze mit 4-zähligem und 6-zähligem Zentralatom (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 300.
Nitrochlorbenzole (Über den Umsatz von ... mit einseitig positivierten Äthylenen) (R. Wizinger u. M. L. Coenen) **153**, 127.
Nitrosodimethylanilin (Zur Kenntnis der Einwirkung von ... auf Phencyclon) (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 35.
Nitrosylmercaptide oder Thionitrite (Zur Geschichte der ...) (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 65.
Nitrosylmercapto-essigsäure-anilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 67.
Nitrosylmercapto-essigsäure-methylanilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 70.
Nitrosylmercapto-essigsäure-α-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 73.
Nitrosylmercapto-essigsäure-β-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 75.

Oxidotetraphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 254.
ω-Oxycapronsäure (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 230.
Oxydation der Ketone mit Perhydrol (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 219.

1-Oxy-2′,6′-dibrom-2,6-dimethyl-4-cyclohexyl-benzol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 334.
1-(2′-Oxy-3′,4′-dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd (P. Pfeiffer u. Mitarb. **154**, 178, 182.
1-(2′-Oxy-3′,4′-dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-tetrahydroisochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 187.
1-(2′-Oxy-4′-methoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 173.
1-(2′-Oxy-4′-methoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 171.
1-(2′-Oxy-4′-methoxy-phenyl)-3-methyl-7,8-dimethoxy-isochinolin (Synthese) (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 201.
β-Oxy-α-naphthaldehyd-anil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 279, 283.
β-Oxy-α-naphthaldehyd-äthylendiimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 276, 280.
β-Oxy-α-naphthaldehyd-äthyliminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 279.
β-Oxy-α-naphthaldehyd-benzyliminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 279.
β-Oxy-α-naphthaldehyd-iminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 277.
β-Oxy-α-naphthaldehyd-methyliminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 278, 282.
β-Oxy-α-naphthaldehyd-o-phenylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 277, 281.
β-Oxy-α-naphthaldehyd-propylendiiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 276.
3-(p-Oxyphenyl)-2-benzyl-naphthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 23.
3-(p-Oxyphenyl)-naphthiazolon (2) (H. Passing) **153**, 23.
3-(p-Oxyphenyl)-5,4-(2′,1′-naphtho)-thiazolin (H. Passing) **153**, 23.
N-(p-Oxyphenyl)-β-naphthylamin-N-benzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 32.
N-(p-Oxyphenyl)-β-naphthylamin-O-benzoat (W. Dilthey H. Passing) **153**, 33.
N-(p-Oxyphenyl-β-naphthylamin-O,N-dibenzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 32.
p-Oxyphenyl-n-octadecan-apocholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 324.
3-(p-Oxyphenyl)-6-oxy-benzthiazolin (H. Passing) **153**, 24.
Oxoniumsalze (Bildungsweisen tertiärer . . .) H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 83.
Ozon (Die Bildung von . . . beim Erhitzen schwefelsaurer Persulfatlösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und in Gegenwart von Cellulose) (A. Müller) **153**, 91.

Pentadecan-apocholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 318.
Pentadecan-desoxycholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 318.
2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 256.
2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 260.
Pentatriacontan-choleinsäure (H. Rheinboldt) **153**, 319.
Perhydrol (Die Oxydation der Ketone mit ...) (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 219.
Phencyclon (Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf ...) (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 35.
Phenol-Formaldehyd-Harze (Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen) (Fr. Hanus u. Mitarb.) **153**, 327.
3-Phenyl-2-benzal-benzthiazolin (H. Passing) **153**, 12.
3-Phenyl-2-benzal-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 14.
3-Phenyl-benzthiazolon (2) (H. Passing) **153**, 11.
3-Phenyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 12.

3-Phenyl-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 14.
3-Phenyl-2-imino-benzthiazolin (H. Passing) **153**, 10.
3-Phenyl-2-imino-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 13.
3-Phenyl-2-(nitrosimino)-benzthiazolin (H. Passing) **153**, 11.
3-Phenyl-2-(nitrosimino)-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 13.
Primärverbindungen bei Grignardreaktionen (P. Pfeiffer und H. Blank) **153**, 242.
p-n.-Propylphenoldialkohol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 332.
Phthalocyanin (Schwermetallkomplexe des ...) (H. Senff u. W. Klemm) **154**, 73.
Pyridinderivate (Über eine Reaktion zwischen Äthylenoxyden und ...) (H. Lohmann) **153**, 57.
α-Pyrido-diphenon (A. Tauriņš) **153**, 197.
Pyridonaphthalon (A. Tauriņš) **153**, 177, 182.
1-[Pyridyl-(2)]-3,4,5,6-dibenzocycloheptandion-(2,7) (A. Tauriņš) **153**, 197.
2-[Pyridyl-(2)]-perinaphthindandion-(1,3) (A. Tauriņš) **153**, 182.

Resorcindimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 275.
Reziprokes Salzpaar $CoSO_4 + (KCl)_2 = CoCl_2 + K_2SO_4$ (A. Benrath u. G. Ritter) **154**, 40.

Salicylaldehyd-anil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 271, 275.
Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer (Verhalten des ... gegen Amine) (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 272.
Salicylaldehyd-methylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 270, 273.
Salicylaldehyd-o-phenylen-diiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 273, 275.
Säureamid aus α-(3,4-Dimethoxyphenyl)-β-amino-propanol und Dimethyl-β-resorcylsäurechlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 197.
Säureamid aus α-(3,4-Dimethoxyphenyl)-β-amino-propanol und 2-Oxy-4-methoxy-benzoylchlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 203.
Säureamid aus α-(3,4-Dimethoxyphenyl)-β-amino-propanol und 2,3,4-Trimethoxy-benzoylchlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 205.
Schiffsche Basen (Austausch der Aminreste in den inneren Komplexsalzen der ...) (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 265.
Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins (H. Senff u. W. Klemm) **154**, 73.

Ternäres System $(KCl)_2$-K_2SO_4-H_2O (A. Benrath u. G. Ritter) **154**, 40.
Ternäres System $CoCl_2$-$CoSO_4$-H_2O (A. Benrath u. G. Ritter) **154**, 45.
Ternäres System $CoSO_4$-K_2SO_4-H_2O (A. Benrath u. G. Ritter) **154** 45.
Ternäres System $CoCl_2$-$(KCl)_2$-H_2O (A. Benrath u. G. Ritter) **154**, 41.
Tetracetyl-α'-d-glucose-6-jod-hydrin (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 291.
Tetracetyl-β-d-glucose-6-jod-hydrin (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 290.
Tetracetyl-α-d-iso-rhamnose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 291.
Tetracetyl-3-mesyl-β-d-glucose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 293.
Tetracetyl-6-mesyl-β-d-glucose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 290.
Tetraaryl-allene (R. Wizinger **154**, 20.
Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze (R. Wizinger) **154**, 20.
Tetraaryl-monovinylen-carbeniumsalze (R. Wizinger) **154**, 19.
α, α-Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 149)
α, α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-2′,3′-dichlor-4′,6′-dinitrophenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 157.
α, α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-3′,5′-dichlor-2′,4′,6′-trinitrophenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 159.
α, α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-4′,6′-dinitro-3′chlorphenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 156.

α, α - Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-dinitro-naphthyl-äthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 154.
α, α - Tetraäthyldiaminodiphenyl - β-trinitrophenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 151.
Tetrachloraddukt des 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-fulvens (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 253.
Tetradecan-apocholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 318.
Tetradecan - desoxycholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 318.
Tetramethyldiaminobenzophenon (R. Winzinger) **154**, 22.
Tetramethyldiaminobenzophenonimid (R. Wizinger) **154**, 23.
Tetramethyldiaminodiphenyl - β - 2', 3' - dichlor - 4', 6' - dinitrophenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 158.
α, α-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-dinitro-naphthyl-äthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 155.
α, α-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-trinitro - phenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 152.
Tetramethyldiaminothiobenzophenon (R. Wizinger) **154**, 23.
Tetramethylendiaminodiphenyläthylen (R. Wizinger) **154**, 6.
Tetramethyl - hämatoxylonol - oxim (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 177.
2, 3, 4, 5-Tetraphenyl - 6 - (p - anisyl)-fulven (W. Dilthey und P. Huchtemann) **154**, 257.
2, 3, 4, 5 - Tetraphenyl - 1 - äthyl - cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 254.
2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 255.
2, 3, 4, 5 - Tetraphenyl - 1 - chlor-1-methyl-cyclopentadien (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 252.
2, 3, 4, 5 - Tetraphenyl-6-(p-dimethylamino - phenyl) - fulven (W. Diltheyu. P. Huchtemann) **154**, 258.
2, 3, 4, 5-Tetraphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 250.
2, 4, 5, 6-Tetraphenylfulven (W. Diltheyu. P. Huchtemann) **154**, 259.
2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 250.
2, 3, 4, 5 - Tetraphenyl - 6 - methylfulven (W. Diltheyu. P. Huchtemann) **154**, 255.
Thiazolderivate (Arylierte Pyridine) (Heinrich Passing) **153**, 1.
Thioglykolsäure-anilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 67.
Thioglykolsäure - methylanilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 67.
Thioglykolsäure-methylanilid-quecksilber-mercaptid (R. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 69.
Thioglykolsäure - α - naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 71.
Thioglykolsäure - β - naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 73.
Thioglykolsäure - α - naphthylamid-quecksilbermercaptid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 72.
Thioglykolsäure - β - naphthylamid-quecksilbermercaptid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 74.
Thioharnstoff (R. Wizinger) **154**, 23.
Thionitrite (Zur Geschichte der Nitrosylmercaptide oder ...) (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 65.
Thiopyrin (R. Wizinger) **154**, 23.
Toluchinodiphenon (A. Tauriņš) **153**, 197.
3-(p-Tolyl)-2-benzal-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 16.
3-(p-Tolyl)-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 16.
3 - (p - Tolyl) - 2 - imino-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 15.
3-(p-Tolyl-naphthiazolon-(2) (H. Passing) **153**, 16.
3-(p-Tolyl) 2 - nitrosimino) - naphthiazolin (H. Passing) **153**, 16.
Triacetyl-3-mesyl-methyl-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 295.
2, 4, 6 - Triacetyl - 3 - mesyl - phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 296.
Triamminchromidibromäthylat (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 308.

Triamminchromdichlormethylat (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 308.
Trianisylcarbinol (R. Wizinger) **154**, 4.
Triarylallene (R. Wizinger) **154**, 20.
Triarylmonovinylen-carbeniumsalze (R. Wizinger) **154**, 18.
Triäthylendiamin - nickel - perchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 307.
Triäthyloxonium - borfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 111, 131, 146.
Triäthyloxonium - ferrocyanid, saures (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 151.
Triäthyloxonium - hexachloroantimoniat (Einwirkung von Dioxan auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 147.
Triäthyloxonium - hexachloroantimoniat (Einwirkung von α,α'-Dimethyl-tetramethylenoxyd auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 145.
Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat (Einwirkung von Pentamethylenoxyd auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 114, 123, 127, 146, 148.
Triäthyloxonium - hexachloroantimoniat (Einwirkung von Tetramethylenoxyd auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 144.
Triäthyloxonium - hexachloroplateat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 148.
Triäthyloxonium - hexachlorostannneat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 148.
Triäthyloxonium-hydroxyd (Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit des ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 142.
Triäthyloxonium - tetrachloroaluminat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 116.
Triäthyloxonium - tetrachloroauriat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 147.
Triäthyloxonium - tetrachloroferriat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 119.
Triäthyloxonium-trichloromercuroat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 151.
Triäthyloxonium - trijodomercuroat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 150.
Triäthyloxonium-wismutchlorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 150.
Triäthyloxonium - wismutjodid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 149.
Tridecan-apocholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 317.
Tridecan - desoxycholsäure (R. Rheinboldt) **153**, 317.
Trimethaminoxyd (Einwirkung von Triäthyloxonium-borfluorid auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 153.
Trimethaminoxyd (Einwirkung von Triäthyloxonium - hexachloroantimoniat auf ...) (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 153.
2, 3, 4 - Trimethoxy - benzoyl - chlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 205.
1 - (2', 3', 4' - Trimethoxy - phenyl) - 3 - methyl-6, 7-dimethoxy-isochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 185.
1 - (2', 3', 4' - Trimethoxy - phenyl) - 3 - methyl-7, 8-dimethoxy-isochinolin (Synthese) (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 205.
Trimethyl - brasilonol - oxim (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 170.
1, 3, 3 - Trimethyl - 2 - 2', 3' - dichlor - 4', 6' - dinitrophenyl - methylen - indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 157.
1, 3, 3 - Trimethyl - 2 - 3', 5' - dichlor - 2', 4', 6' - trinitrophenyl - methylen - indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 158.
1, 3, 3 - Trimethyl - 2 - 4', 6' - dinitro - 3' - chlorphenylmethylen - indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 156.
1, 3, 3 - Trimethyl - 2 - dinitronaphthylmethylen - indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 154.
1, 3, 3 - Trimethyl - 2 - dinitrophenylmethylen - indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 153.
Trimethyl - oxäthyl - ammoniumborfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 153.
Trimethyl - oxäthyl - ammonium - hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 153.
Trimethyl - oxoniumborfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 120, 122, 143.

Trimethyloxonium - hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 112.
Trimethyloxonium-tetrachloroauriat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 147.
1,1,6-Trimethyltetralin (A. Müller) **154**, 82.
1, 3, 3-Trimethyl-2-trinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 150.
Trimonoäthyläthylendiamin-nickelperchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 309.
Trinitrophenylmethylen-dinaphthoxanthen (Wizinger u. Coenen) **153**, 151.
Triphenylchlormethan (R. Wizinger) **154**, 4.
2,4,5-Triphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 259.
Tri-n-propyloxonium-borfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 111.
Tritetracontan - choleinsäure (H. Rheinboldt) **153**, 321.

Umesterung in der Reihe der hydroxylierten Phenyl-β-naphthylamine (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 26.
Umsetzungen von Äthern mit Chrom-(2)-haloiden (Fr. Hein u. H. Kraft) **154**, 285.
n-Undecan-apocholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 316.
n - Undecan - desoxycholsäure (H. Rheinboldt) **153**, 316.
Untersuchungen, Spektroskopische ... über die bei der EM-Reaktion mit ätherischen Ölen auftretenden Farbstoffe (A. Müller) **153**, 77.

Verbindungen, terpenchromogene (Über terpenchromogene bzw. terpenochrome ...) (A. Müller) **153**, 77.
Verbindungen, terpenochrome (Über terpenchromogene bzw. ...) (A. Müller) **153**, 77.

Zuckergruppe (Ester der Methansulfonsäure in der ...) (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 285.

Formelregister

C_3-Gruppe

$C_3H_9OBF_4$ Trimethyloxoniumborfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 121, 143.
$C_3H_9OCl_6Sb$ Trimethyloxonium-hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 113.
$C_3H_9OAuCl_4$ Trimethyloxonium-tetrachloroauriat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 147.

C_4-Gruppe

$C_4H_9O_2Cl$ γ-Chlorpropylenglykol-monomethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 113.

— 4 V —

$C_4H_{10}ONBF_4$ Acetiminoäthyläther, borfluorwasserstoffsaurer (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 154.
$C_4H_{16}O_8N_4Cl_2Ni$, $2H_2O$ Diaquo-di-äthylendiamin-nickel-perchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 308.

C_5-Gruppe

$C_5H_{10}O_2FeCl_3$ γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther-ferrichloralkoholat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 120.
$C_5H_{10}O_2Cl_5Sb$ γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 115.
$C_5H_{13}OBF_4$ Methyl-diäthyl-oxoniumborfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 121.

— 5 V —

$C_5H_9ONSbCl_6$ Trimethyl-oxäthyl-ammonium-hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 153.
$C_5H_{14}ONBF_4$ Trimethyl-oxäthyl-ammoniumborfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 153.

C_6-Gruppe

$C_6H_{12}O_4 = (C_3H_6O_2)_2$ Acetonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 232.

— 6 III —

C_6H_5OJ o-Jodphenol (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 279.
$C_6H_{15}HgCl_3$ Triäthyloxonium-trichloromercuroat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 151.
$C_6H_{15}HgJ_3$ Triäthyloxonium-trijodomercuroat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 151.

— 6 IV —

$C_6H_{15}OAlCl_4$ Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 117.

$C_6H_{15}OAuCl_4$ Triäthyloxonium-tetrachloroauriat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 147.

$C_6H_{15}OBF_4$ Triäthyloxonium-borfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 111.

$C_6H_{15}OFeCl_4$ Triäthyloxonium-tetrachloroferriat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 119.

$C_6H_{15}OCl_6Sb$ Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 115, 123, 148.

$C_6H_{15}OBi_2Cl_6$ Triäthyloxonium-wismutchlorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 150.

$C_6H_{15}OBi_2J_7$ Triäthyloxonium-wismutjodid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 149.

$C_6H_{24}O_8Cl_2Ni$ Triäthylendiamin-nickel-perchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 308.

— 6 V —

$C_6H_{15}SOBF_4$ Diäthyl-oxäthyl-sulfonium-borfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 152.

$C_6H_{15}OSSbCl_6$ Diäthyl-oxäthyl-sulfonium-hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 152.

C_7-Gruppe

C_7H_7OJ Jodanisol (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 279.

$C_7H_{14}O_8S$ 3-Mesyl-d-glucose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 292.

— 7 IV —

$C_7H_5NAlCl_3$ Benzonitril-aluminiumchlorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 155.

$C_7H_{15}OAuCl_4$ Äthyl-pentamethylenoxonium-tetrachloroauriat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 148.

$C_7H_{15}OSbCl_6$ Äthyl-pentamethylen-oxonium-hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 146.

C_8-Gruppe

$C_8H_{16}Br_2$ 3-(Isopropyl)-1,5-dibrom-pentan (M. Piantanida) **153**, 259.

$C_8H_{17}N$ 4-(Isopropyl)-piperidin (M. Piantanida) **153**, 260.

— 8 III —

$C_8H_7O_2Cl$ 3-Methyl-diphenylamin-2-carbonsäure (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 213.

$C_8H_8O_2Cl_2$ 4,6-Dichlorresorcin-dimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 281.

$C_8H_8O_2Br_2$ Dibromresorcindimethyläther (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 280.

— 8 IV —

$C_8H_8O_2N_2S$ Nitrosylmercapto-essigsäure-anilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 67.

$C_8H_{17}OSbCl_6$ Äthyl-α,α'-dimethyl-tetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 145.

C_9-Gruppe

$C_9H_{11}ON$ Benzoesäure-äthylimidchlorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 155.

$C_9H_{11}O_3J$ 2,4,5,2′,4′,5′-Hexamethoxydiphenyl (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 281.

$C_9H_{11}O_8N_5$ O-Äthylisoharnstoff, borfluorwasserstoffsaurer (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 154.

— 9 IV —

$C_9H_{21}OBF_4$ Tri-n-propyloxonium-borfluorid (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 111.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{10}O_6$ Metahemipinsäure (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 191.

$C_{10}H_{16}O_4 = (C_5H_8O_2)_2$ Cyclopentanonperoxyd (dimeres) (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 232.

$C_{10}H_{20}Br_2$ 3-(Diäthyl-methyl)-1,5-dibrompentan (M. Piantanida) **153**, 260

$C_{10}H_{21}N$ 4-(Diäthyl-methyl)-piperidin (M. Piantanida) **153**, 261.

$C_{10}H_{14}O_3$ p-Äthylphenoldialkohol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 331.

— 10 III —

$C_{10}H_{11}NS.HClO_4$ 3-Methyl-2-äthyl-benzthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 23.

— 10 IV —

$C_{10}H_{12}O_2N_2S$ [Carbaminylthioglykolsäure]-methylanilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 68.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{16}O_2$ p-n.-Propylphenoldialkohol (F. Hanus) **153**, 332.

$C_{11}H_{17}O_3$ α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-aminopropanol (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 197.

— 11 IV —

$C_{11}H_{17}O_9SBr$ 3-Mesyl-2,6-diacetobrom-α-d-glucose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 295.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{18}O_3$ p-n.-Butylphenoldialkohol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 332.
p-tert.-Butylphenoldialkohol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 332.

$C_{12}H_{20}O_4 = (C_6H_{10}O_2)_2$ Cyclohexanonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 230.

— 12 III —

$C_{12}H_{13}O_4N$ Metahemipinsäure-äthylimid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 191.

$C_{12}H_{20}O_{10}S$ 2,6-Diacetyl-3-mesyl-methyl-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 295.

— 12 IV —

$C_{12}H_{10}O_2N_2S$ Nitrosylmercapto-essigsäure-β-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 76.

$C_{12}H_{11}ONS$ Thioglykolsäure-α-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 72.
Thioglykolsäure-β-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 74.

$C_{12}H_{17}O_2N_6Fe, 2H_2O = (C_2H_5)_3O_2H_2Fe(CN)_6, 2H_2O$ Triäthyloxonium-ferrocyanid, saures (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 152.

$C_{12}H_{30}O_2SnCl_6$ Triäthyloxonium-hexachlorostanneat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 148.

$C_{12}H_{30}O_2PtCl_6$ Triäthyloxonium-hexachloroplateat (H. Meerwein u. Mitarb.) **154**, 148.

— 12 V —

$C_{12}H_{32}O_8N_4Cl_2Ni$ Di-unsymm.-diäthyläthylendiamin-nickel-perchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 311.

$C_{12}H_{32}O_8N_4Cl_2Ni, 2H_2O$ Diaquo-di-symm.-diäthyläthylendiamin-nickel-perchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 309.

$C_{12}H_{36}O_8N_6Cl_2Ni$ Tri-monoäthyläthylendiamin-nickel-perchlorat (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 309.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{10}N_2S$ 3-Phenyl-2-imino-benzthiazolin (H. Passing) **153**, 11.

$C_{13}H_{12}N_2S$ N,N-Diphenylthioharnstoff (H. Passing) **153**, 10.

$C_{13}H_{18}O_8S$ 3-Mesyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 297.

$C_{13}H_{22}O_8S$ Diaceton-(1,2-5,6)-3-mesyl-glucofuranose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 292.

1,2,3,4-Diaceton-6-mesyl-galaktopyranose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 298.

— 13 IV —

$C_{13}H_9ONS$ 3-Phenyl-benzthiazolon (2) (H. Passing) **153**, 11.

$C_{13}H_9ON_3S$ 3-Phenyl-2-(nitrosimino)-benzthiazolin (H. Passing) **153**, 11.

$C_{13}H_{11}ONS$ 3-Äthyl-naphthiazolon (2) (H. Passing) **153**, 20.

$C_{13}H_{12}O_2N_2S$ N,N-(p,p'-Dioxydiphenyl)-thioharnstoff (H. Passing) **153**, 24.

[Carbaminyl-thioglykolsäure]-α-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 71.

[Carbaminylthioglykolsäure]-β-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 74.

$C_{13}H_{19}O_{10}SBr$ 3-Mesyl-2,5,6-triacetobrom-α-d-glucofuranose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 298.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{24}O_4 = (C_7H_{12}O_2)_2$ 4-Methylcyclohexanonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 231.

$C_{14}H_{28}O_4 = C_7H_{14}O_2)_2$ Di-n-propylketonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 233.

— 14 III —

$C_{14}H_{10}NCl$ Methyl-9-chloracridin (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 216.

$C_{14}H_{11}NS$ N-Methylthioacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 231.

$C_{14}H_{11}ON$ 1-Methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 219.

$C_{14}H_{13}O_2N$ 6-Methyl-2-chlorbenzoesäure (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 213.

6-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 213.

$C_{14}H_{18}OBr_2$ 1-Oxy-2^1,6^1-dibrom-2,6-dimethyl-4-cyclohexylbenzol (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 334.

$C_{14}H_{22}O_{10}S$ 5,6-Diacetyl-1,2-monoaceton-3-mesyl-glucofuranose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 297.

$C_{14}H_{22}O_{11}S$ Triacetyl-3-mesyl-methyl-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 295.

— 14 IV —

$C_{14}H_{10}ONCl$ 1-Methoxy-9-chloracridin (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 217.

$C_{14}H_{12}O_2NCl$ 1-Methoxyacridon-hydrochlorid (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 219.

$C_{14}H_{32}S_2N_6Ni$ Dirhodanato-di-unsymm.-diäthyläthylendiaminnickel (H. Glaser u. P. Pfeiffer) **153**, 312.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{24}O_6 = (C_5H_8O_2)_3$ Cyclopentanonperoxyd (trimeres) (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 232.

— 15 III —

$C_{15}H_{13}ON$ 1-Methyl-N-methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 221.
2-Methyl-N-methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 222.
3-Methyl-N-methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 222.

$C_{15}H_{13}O_2N$ 1-Methoxy-N-methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 222.
3-Methoxy-N-methylacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 224.

$C_{15}H_{13}NS$ 1-(2,3,4)-Methyl-N-Methyl-thioacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 231.

$C_{15}H_{13}NS.HClO_4$ 3-Methyl-2-benzyl-benzthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 22.

$C_{15}H_{22}O_{12}S$ Tetracetyl-3-mesyl-β-d-glucose (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 292.

— 15 IV —

$C_{15}H_{13}ONS$ 1-(2,3,4)-Methoxy-N-methyl-thioacridon (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 231.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{16}O_4 = (C_8H_8O_2)_2$ Acetophenonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 234.

— 16 III —

$C_{16}H_{13}ON$ 1-Anilino-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 30.

— 14 IV —

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-anil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 275.

$C_{16}H_{16}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-methylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 271.

$C_{16}H_{16}O_3Br_2S$ p-Kresoldialkohol-toluolsulfonsäureesterdibromid (F. Hanus u. Mitarb.) **153**, 336.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{12}O_6N_4$ N-Methyl-2-trinitrophenylmethylen-dihydrochinolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 148.

$C_{17}H_{12}N_2S$ 3-Phenyl-2-imino-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 13.

$C_{17}H_{13}O_4N_3$ N-Methyl-2-dinitrophenylmethylen-dihydrochinolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 153.

$C_{17}H_{14}N_2S$ N,N (β-Naphthyl)-phenyl-thioharnstoff (H. Passing) **153**, 13.

$C_{17}H_{22}O_{10}$ 2,6-Diacetyl-3-mesyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 296.

— 17 IV —

$C_{17}H_{11}ON_3S$ 3-Phenyl-2-(nitrosimino)-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 13.

$C_{17}H_{11}O_2NS$ 3-(p-Oxyphenyl)-naphthiazolon (2) (H. Passing) **153**, 23.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{20}O$ 4-(Diphenyl-methyl)-tetrahydro-pyran (M. Piantanida) **153**, 259.

$C_{18}H_{20}Br_2$ 3-(Diphenyl-methyl)-1,5-dibrompentan (M. Piantanida) **153**, 260.

$C_{18}H_{21}N$ 4-(Diphenyl-methyl)-piperidin (M. Piantanida) **153**, 262.

$C_{18}H_{22}NBr$ 4,4′-Di-(isopropyl)-bis-piperidinium-spiran-bromid (M. Piantanida) **153**, 261.

— 18 III —

$C_{18}H_{11}O_2N$ α-Pyrido-naphthalon (A. Tauriņš) **153**, 183.

$C_{18}H_{14}N_2S$ 3-(p-Tolyl)-2-imino-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 15.

$C_{18}H_{15}O_2N$ N-Acetyl-N-(p-oxyphenyl)-β-naphthylamin (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 34.

$C_{18}H_{16}N_2S$ N,N-(β-Naphthyl)-(p-tolyl)-thioharnstoff (H. Passing) **153**, 15.

$C_{18}H_{16}O_6N_4$ 1,3,3-Trimethyl-2-trinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 150.

$C_{18}H_{17}O_4N_3$ 1,3,3-Trimethyl-2-dinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 153.

— 18 IV —

$C_{18}H_{13}ONS$ 3-(p-Tolyl)-naphthiazolon-(2) (H. Passing) **153**, 16.

$C_{18}H_{13}ON_3S$ 3-(p-Tolyl)-2-(nitrosimino)-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 16.

$C_{18}H_{13}O_2NS$ 3-(p-Anisyl)-naphthiazolon-(2) (H. Passing) **153**, 19.

$C_{18}H_{13}O_2N_3S$ 3-(p-Anisyl)-2-(nitrosimino)-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 19.

$C_{18}H_{14}ON_2S$ 3-(p-Anisyl)-2-imino-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 18.

$C_{18}H_{14}O_6N_4Cl_2$ 1,3,3-Trimethyl-2′,2′,5′-dichlor-2′,4′,6′-trinitrophenylmethylenindolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 158.

$C_{18}H_{15}O_4N_3Cl_2$ 1,3,3-Trimethyl-2-2′,3′-dichlor-4′,6′-dinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 157.

$C_{18}H_{16}O_4N_3Cl$ 1,3,3-Trimethyl-2-4′,6′-dinitro-3′-chlorphenylmethylenindolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 156.

$C_{18}H_{16}ON_2S$ N,N-(β-Naphthyl)-(p-anisyl)-thioharnstoff (H. Passing) **153**, 17.

$C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$ Dithioglykolsäure-bis-methylanilid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 70.

— 18 V —

$C_{18}H_{20}O_2N_2S_2Hg$ Thioglykolsäure-methylanilid-quecksilbermercaptid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 69.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{13}O_2N$ α'-Methyl-α-pyrido-naphthalon (A. Tauriniš) **153**, 185.
γ-Methyl-α-pyrido-naphthalon (A. Tauriniš) **153**, 186.

$C_{19}H_{18}O_7N_4$ 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-trinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 149.

$C_{19}H_{19}O_5N$ 1-(2'-Oxy-4'-methoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 171.

$C_{19}H_{19}O_5N_3$ 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-dinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 153.

$C_{19}H_{19}O_4N$ 1-(2'-Oxy-4'methoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 174.

$C_{19}H_{24}O_{11}S$ 2,4,6-Triacetyl-3-mesyl-phenol-β-d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) **153**, 296.

— 19 IV —

$C_{19}H_{15}ONS.HClO_4$ 3-(p-Anisyl)-2-methyl-naphthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 20.

$C_{19}H_{17}O_5N_3Cl_2$ 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-2',3'-dichlor-4',6'-dinitrophenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 157.

$C_{19}H_{18}O_5N_3Cl$ 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2,4',6'-dinitro-3'-chlorphenylmethylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 156.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{16}N_2$ N-Methylacridonanil (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 232.

$C_{20}H_{24}O_4=(C_{10}H_{12}O_2)_2$ Benzylacetonperoxyd (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 233.

— 20 III —

$C_{20}H_{13}O_2N$ α-Pyrido-diphenon (A. Tauriniš) **153**, 198.

$C_{20}H_{15}O_2N$ α'-γ-Dimethyl-α-pyrido-naphthalon (A. Tauriniš) **153**, 187.

$C_{20}H_{15}NS$ 3-Phenyl-2-benzal-benzthiazolin (H. Passing) **153**, 12.

$C_{20}H_{15}NS\cdot HClO_4$ 3-Phenyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat (H. Passing) **153**, 12.

$C_{20}H_{17}NS$ 3-Äthyl-2-benzal-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 21.

$C_{20}H_{17}NS.HClO_4$ 3-Äthyl-2-benzyl-naphthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 21.

$C_{20}H_{21}O_4N$ 1-(2'-4'-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxyisochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 177, 198.

$C_{20}H_{21}O_5N$ 1-(2',4'-Dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 173.
1-(2'-Oxy-3',4'-dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 182.

$C_{20}H_{23}O_7N$ Tetramethyl-hämatoxylonol-oxim (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 178.

$C_{20}H_{24}O_6N$ 1-(2'-Oxy-3',4'-dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolinoxyd (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 179.

$C_{20}H_{25}O_5N$ 1-(2'-Oxy-3',4'-dimethoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-tetrahydroisochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 188.

$C_{20}H_{25}O_6N$ Säureamid aus -(3,4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol und Dimethyl-β-resorcylsäurechlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 198.

$C_{20}H_{24}O_2N_2\cdot HCNS$ Epichinin-rhodanid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 69.
Epichinidin-mono-rhodanid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 70.

$C_{20}H_{24}O_2N_2\cdot HBr+1H_2O$ Epichinidin-mono-hydrobromid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 69.

$(C_{20}H_{24}O_2N_2).HBr+3H_2O$ Epichinin-hydrobromid (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 69.

$C_{20}H_{40}NBr$ 4,4′-Di-(diäthyl-methyl)-bis-piperidinium-spiran-bromid (M. Piantanida) **153**, 261.

— 20 IV —

$C_{20}H_{14}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-o-phenylen-diiminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 275.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{18}N_2$ 1-(2, 3, 4)-Methyl-N-methylacridonanil (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 232.

— 21 III —

$C_{21}H_{15}O_2N$ α′-Methyl-α-pyrido-diphenon (A. Tauriņš) **153**, 198.
γ-Methyl-α-pyrido-diphenon (A. Tauriņš) **153**, 198.

$C_{21}H_{18}ON_2$ 1-(2, 3, 4)-Methoxy-N-methylacridonanil (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 232.

$C_{21}H_{23}O_5N$ 1-(2′, 3′, 4′-Trimethoxy-phenyl)-3-methyl-6, 7-dimethoxy-isochinolin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 185.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{30}O_2$ 1, 1-Diphenyl-3, 7-dimethyl-1, 6-dioxy-octan (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 237.

$C_{22}H_{30}N_2$ α, α-Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen (Wizinger und Coenen) **153**, 148.

— 22 III —

$C_{22}H_{17}O_2N$ α′-γ-Dimethyl-α-pyrido-diphenon (A. Tauriņš) **153**, 199.

$C_{22}H_{19}O_4N_3$ 1, 3, 3-Trimethyl-2-dinitronaphthylmethylenindolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 154.

$C_{22}H_{27}O_8N$ Säureamid aus α-(3, 4-Dimethoxy-phenyl)-β-amino-propanol und 2-Oxy-4-methoxy-benzoylchlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **154**, 203.

— 22 IV —

$C_{22}H_{16}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphthaldehyd-imin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 277.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{17}O_2N$ 1-Anilino-2-naphthol-O-benzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 31.

1-Anilino-2-naphthol-N-benzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 30.

N-(p-Oxyphenyl)-β-naphthylamin-O-benzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 33.

N-(p-Oxyphenyl)-β-naphthylamin-N-benzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 33.

$C_{23}H_{21}O_5N_3$ 5-Methoxy-1, 3, 3-trimethyl-2-dinitronaphthyl-methylen-indolin (Wizinger u. Coenen) **153**, 154.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{18}$ 2,4,5-Triphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 259.

— 24 III —

$C_{24}H_{15}O_2N$ Chinodiphenon (A. Tauriņš) **153**, 194.

$C_{24}H_{15}O_7N_3$ 4,6-Diphenyl-2-trinitrophenylmethylen-pyran (Wizinger u. Coenen) **153**, 150.

$C_{24}H_{17}NS$ 3-Phenyl-2-benzal-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 14.

$C_{24}H_{17}NS \cdot HClO_4$ 3-Phenyl-2-benzyl-naphthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 14.

$C_{24}H_{23}O_6N_5$ α,α-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-trinitro-phenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 152.

— 24 IV —

$C_{24}H_{17}ONS \cdot HClO_4$ 3-(p-Oxyphenyl)-2-benzyl-naphthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 23.

$C_{24}H_{18}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-napthaldehyd-äthylendiimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 276.

$C_{24}H_{20}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphthaldehyd-methylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 278.

$C_{24}H_{20}O_2N_2S_2$ Dithiodiglykolsäure-bis-α-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 73.
Dithiodiglykolsäure-bis-β-naphthylamid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 75.

$C_{24}H_{22}O_4N_4Cl_2$ Tetramethyldiaminodiphenyl-β-2′,3′-dichlor-4′,6′-dinitro-phenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 158.

— 24 V —

$C_{24}H_{20}O_2N_2S_2Hg$ Thioglykolsäure-α-naphthylamid-quecksilbermercaptid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **153**, 72.
Thioglykolsäure-β-naphthylamid-quecksilbermercaptid (H. Rheinboldt u. F. Tappermann) **253**, 74.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{17}O_2N$ Toluchinodiphenon (A. Tauriņš) **153**, 197.

$C_{25}H_{19}NS$ 3-(p-Tolyl)-2-benzal-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 17.

$C_{25}H_{19}NS \cdot HClO_4$ 3-(p-Tolyl)-2-benzyl-naphthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 16.

— 25 IV —

$C_{25}H_{19}ONS$ 3-(p-Anisyl)-2-benzal-naphthiazolin (H. Passing) **153**, 20.

$C_{25}H_{19}ONS \cdot HClO_4$ 3-(p-Anisyl)-2-benzyl-naphthiazolenium-perchlorat (H. Passing) **153**, 19.

$C_{25}H_{20}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphthaldehyd-propylendiimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 276.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{15}O_7N_3$ Trinitrophenylmethylen-dinaphthoxanthen (Wizinger u. Coenen) **153**, 151.

— 26 IV —

$C_{26}H_{20}O_2N_2Cu$ Salicylaldehyd-anil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 271.

$C_{26}H_{24}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphthaldehyd-äthylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 279.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{18}$ 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-fulven (W. Dilthey u. Mitarb.) **154**, 263.

— 28 II —

$C_{28}H_{20}O$ 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 263.

$C_{28}H_{22}N_2$ N, N'-Dimethyl-diacriden (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 233.

— 28 III —

$C_{28}H_{26}O_4N_4$ α,α-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-dinitro-naphthyl-äthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 155.

$C_{28}H_{31}O_6N_5$ α, α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-trinitrophenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 151.

— 28 IV —

$C_{28}H_{18}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphthaldehyd-o-phenylendiimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 277.

$C_{28}H_{29}O_6N_5Cl_2$ α,α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-3', 5'-dichlor-2', 4', 6'-trinitrophenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 159.

$C_{28}H_{30}O_4N_4Cl_2$ α, α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-2', 3'-dichlor-4', 6'-dinitrophenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 157.

$C_{28}H_{31}O_4N_4Cl$ α,α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-4', 6'-dinitro-3'-chlorphenyläthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 156.

C_{29}-Gruppe

$C_{29}H_{22}O$ 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 264.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{20}$ 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-fulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 261.

$C_{30}H_{22}$ 2,4,5,6-Tetraphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 260.

— 30 II —

$C_{30}H_{22}O$ Oxidotetraphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 254.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 261.

$C_{30}H_{22}Cl_4$ Tetrachloraddukt des 2,3,4,5-Tetraphenyl-fulvens (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 253.

$C_{30}H_{22}Br_2$ Dibromaddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (W. Dilthey u. Huchtemann) **154**, 252.

$C_{30}H_{23}Cl$ 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-chlor-1-methyl-cyclopentadien (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 252.

$C_{30}H_{24}O$ 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 250.

$C_{30}H_{26}N_2$ 1, 1′-(2, 2′-; 3, 3′-; 4, 4′) - Dimethyl-N, N′- dimethyldiacriden (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 240.

— 30 III —

$C_{30}H_{21}O_3N$ 1-Anilino-2-naphthol-O, N-dibenzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 32.
N-(p-Oxyphenyl-β-naphthylamino-O, N-dibenzoat (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 32.

$C_{30}H_{26}O_2N_2$ 1, 1′-(2, 2′-; 3, 3′-; 4, 4′) - Dimethoxy-N, N′-dimethyl-diacriden (K. Gleu u. S. Nitzsche) **153**, 240.

C_{31}-Gruppe

$C_{31}H_{24}$ 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-6-methyl-fulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 255.

— 31 II —

$C_{31}H_{24}O$ 2, 5-Diphenyl-3, 4-(o, o′-biphenylen)-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 262.

$C_{31}H_{26}O$ 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 255.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{34}O_4N_4$ α, α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-dinitronaphthyl-äthylen (Wizinger u. Coenen) **153**, 155.

C_{34}-Gruppe

$C_{34}H_{24}O$ 2, 5-Diphenyl-3, 4-(1, 8-naphthylen)-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 265.

— 34 IV —

$C_{34}H_{24}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphthaldehyd-anil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 279.

C_{36}-Gruppe

$C_{36}H_{26}$ 2, 4, 5, 6, 6-Pentaphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 260.
2, 3, 4, 5, 6-Pentaphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 257.

— 36 II —

$C_{36}H_{26}O$ 2, 5-Diphenyl-3, 4-(o, o′-biphenylen)-1-benzylcyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 262.

$C_{36}H_{28}O$ 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 256.

— 36 III —

$C_{36}H_{28}ON_2$ 9, 10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethyl-amino-phenyl)-imin (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 47.
2-(p-Dimethylaminophenyl)-3, 6-diphenyl-4, 5-(o, o′-biphenylen)-oxazin (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 51.

$C_{36}H_{29}ON_3$ 9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-(p-dimethyl-aminophenyl)-imin-oxim (W. Dilthey u. H. Passing) **153**, 50.

$C_{36}H_{40}NBr$ 4,4'-(Diphenyl-methyl)-bis-piperidinium-spiran-bromid (M. Piantanida) **153**, 262.

— 36 IV —

$C_{36}H_{28}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphthaldehyd-benzylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Glaser) **153**, 279.

C_{37}-Gruppe

$C_{37}H_{28}O$ 2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-anisyl)-fulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 258.

C_{38}-Gruppe

$C_{38}H_{30}N_2$ Dimethylaminophenylimin des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 254.

$C_{38}H_{31}N$ 2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-dimethylaminophenyl)-fulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 258.

C_{40}-Gruppe

$(C_{40}H_{28}O_4N_4) \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ Epichinin-epichinidin-sulfat (P. Rabe u. H. Höter) **154**, 68.

C_{42}-Gruppe

$C_{42}H_{30}$ 2,3,4,5,6,6-Hexaphenylfulven (W. Dilthey u. P. Huchtemann) **154**, 258.

C_{48}-Gruppe

$C_{48}H_{28}O_7N_2$ Molekülverbindung von α-Pyridonaphthalon mit Naphthalsäure-anhydrid (A. Taurins) **153**, 183.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 4. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

JAN 22 1947

NEUE FOLGE · BAND 154 · HEFT 11—12 (SCHLUSS-HEFT)

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

A. DARAPSKY, B. HELFERICH, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW, R. SCHWARZ

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 30. Januar 1940

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Fr. Hein und H. Kraft: Umsetzungen von Äthern mit Chrom-(II)-haloiden. Mit 2 Abbildungen 285

Autorenregister 309

Sachregister 312

Formelregister 325

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von JOHANN AMBROSIUS BARTH, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

1940 erscheinen die Bände 155—157. Bezugspreis je Band zu 12 Heften, die zwanglos ausgegeben werden: Inland RM. 15.—, Porto RM. —.40, Ausland RM. 11.25, wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, Porto RM. —.70. Preis dieses Heftes: Inland RM. 2.80, Ausland RM. 2.10. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe

Eine Einführung für Ingenieure. Von Dr. FRANZ HALLA, Professor an der Techn. Hochschule Wien. XV, 308 Seiten mit 205 Abb. im Text. 1939. gr. 8°. RM. 27.—, geb. RM. 28.80

Chemiker-Zeitung: Das mit überragender Sachkenntnis geschriebene Buch stellt nicht nur eine ausgezeichnete, systematisch und dabei doch hinreichend elementar gehaltene „Einführung" für Ingenieure dar, wie es im Untertitel heißt, sondern darüber hinaus ein zuverlässiges und umfassendes Nachschlagewerk mit fast 500 Literaturangaben. Es soll das Handinhandarbeiten von Chemiker und Ingenieur, die sonst vielfach einander nur schwer verstehen, erleichtern bzw. überhaupt erst ermöglichen. Alles in allem ein sehr empfehlenswertes Buch!

Centralblatt für Mineralogie: Verfasser macht den interessanten Versuch, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der metallischen Werkstoffe vom kristallographischen Standpunkt aus zu betrachten. Die Tatsachen, daß dieser Versuch, nicht zuletzt in didaktischer Hinsicht, in einzigartiger Weise gelungen ist, beweist uns, wie wertvoll auch für den technischen Physiker Kenntnisse in den Grundlagen der Kristallchemie und Kristallphysik sein können. In dem Hallaschen Buch erscheint die Lehre von den Kristallen als Kernpunkt. Die Ausstattung des Buches ist sehr gut.

Stahl und Eisen: Der durch zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der Röntgenfeinstrukturforschung bekannte Verfasser gab dem Werk den Untertitel: „Eine Einführung für Ingenieure". Vielleicht ist diese Bezeichnung etwas zu bescheiden für ein Buch, das alle wesentlichen Gebiete der Metallkunde einschließlich der quantenthermischen Grundlagen berührt. Die Fülle des Stoffes zwingt hierbei naturgemäß zur Beschränkung in der Darstellung von Einzelheiten; wie die darin liegende Schwierigkeit durch geschickte Auswahl der Beispiele und straffe Gliederung gemeistert wird, gibt Zeugnis von der durchdringenden Beherrschung des ganzen Wissensgebietes durch den Verfasser.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Moderne fettchemische Technologie

Der Technologie der Fette und Seifen kommt eine große Bedeutung zu. Der Mangel an guter Fachliteratur machte sich bei der Forschungsarbeit und bei dem im praktischen Leben stehenden Fachmann gleich stark bemerkbar. Hier durch gute, sachgemäße Überblicke Abhilfe zu schaffen, ist Zweck der Sammlung.

Heft 1: Verderben der Seifen

Ursachen und Verhütung. Von Dr. F. WITTKA, Berlin u. Mailand. VIII, 148 Seiten. 1939. gr. 8°. Kart. RM. 10.—

Das unerwartet rasche Verderben von Seifensuden ist ein Problem, das die modernen Seifensiedereien stark beschäftigt und dessen Ursachen oft nur schwer zu erkennen sind. Gerade jetzt aber ist es unbedingt erforderlich, diese Verluste zu verhindern.

Das vorliegende Buch hat sich zur Aufgabe gestellt, die bis heute bekanntgewordenen Angaben, die über die ganze Fachliteratur verstreut sind, zu sammeln, zu sichten und sie auf Grund eigener praktischer Erfahrungen zu ordnen. Nachbargebiete wie Fett-Technik, Raffination, Härtung usw. sind weitgehend berücksichtigt. Es werden also dem Seifensieder die inneren Zusammenhänge und Ursachen, welche zum Ranzigwerden der Seifen führen, in klarer und übersichtlicher Weise dargestellt. Den Prüfmethoden der Fette auf Brauchbarkeit, der Verwendung von Stabilisatoren und den Feinseifen wurde ein breiter Raum zugewiesen. Die bisher vernachlässigten Gebiete des Ranzigwerdens der Kosmetika, soweit diese aus Fetten und Seifen bestehen, und deren Werkstofffragen, Maschinen und Verpackung sind eingehend besprochen.

Heft 2: Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe

Von Dr. F. WITTKA, Berlin und Mailand. VI, 167 Seiten mit 44 Abbildungen im Text. 1940. gr. 8°. Kart. RM. 13.80

Das vorliegende Buch hat zum Zweck die Fachwelt über die letzten Fortschritte der Paraffin-Oxydation, besonders aber über die Entwicklung und den Stand der Groß-Technik von heute, zu unterrichten. Das Buch bespricht nach einer kurzen Einleitung die geschichtliche Entwicklung der Verfahren, auch im Hinblick auf die Prioritäten und behandelt dann ausführlich die wirtschaftlichen Grundlagen der Verfahren vom Standpunkte der Weltwirtschaft, der besonderen Wirtschaftslage Deutschlands und von dem der fettverarbeitenden Industrien im allgemeinen aus. Weitere Abschnitte sind den Rohstoffen der Paraffin-Oxydation und der Theorie der Oxydation gewidmet. Der größte Raum aber wurde, im Gegensatz zu allen bisherigen Veröffentlichungen auf diesem Gebiete, den Arbeitsmethoden der Groß-Technik zugewiesen. Die Bedingungen, unter welchen heute die Oxydation ausgeführt und die Aufarbeitung der erhaltenen Oxydations-Produkte durchgeführt wird, werden sehr ausführlich besprochen, ebenso der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf das Arbeitsergebnis, wie z. B. Werkstoff-Fragen, Katalysatoren, Vorreinigung der Rohstoffe, Wärmehaushalt, Oxydationsmittel, ferner die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte und deren Verwertung. Den Abschluß des Buches bildet eine Besprechung der im Betrieb befindlichen modernen Großanlagen zur Paraffin-Oxydation. Zahlreiche Abbildungen ergänzen den Text, ausführliche Patent-, Namens- und Sach-Verzeichnisse erleichtern die Benutzung des Buches.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG